

Señor PRESIDENTE del Patronato de la FUNDACIÓN DOMINGO MARTÍNEZ.  
Calle Gamazo, 9, 6º Dcha., 47004 Valladolid:

**RESUMEN  
QUE SE PRESENTA SOBRE EL TEMA:**

**4.8. ESTUDIO DE VIABILIDAD PRÁCTICA DE DEPURACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE VERTIDOS INORGÁNICOS EN LABORATORIOS DOCENTES ENSEÑANZA SECUNDARIA, MEDIANTE REACCIONES DE OXIDACIÓN CONTROLADA, Y ESTUDIO DE LA EFICACIA POR ANÁLISIS SISTEMÁTICO POR ABSORCIÓN ATÓMICA.**

Convocado por la FUNDACIÓN DOMINGO MARTÍNEZ para el curso 2000-2001, en Valladolid con fecha de 4 de setiembre de 2000.

Presentada por un equipo de Profesores del Departamento de Familia Profesional Química, del Instituto de Enseñanza Secundaria Ramón y Cajal de Valladolid, representado como Director por Juan José García Villalobos.

Valladolid 10 de octubre de 2003.

Fdo. Juan José García Villalobos.  
Director del Equipo.

Se ha recopilado toda la documentación y legislación que afectaba al proyecto. Se ha realizado un catálogo de todos los vertidos que se realizan en el laboratorio, tanto cualitativa como cuantitativamente.

Se ha diseñado un proceso selectivo de recogida, en seis recipientes distintos, y de ellos se ha llevado a cabo el estudio del llamado recipiente 2.

Se han recogido los residuos, del recipiente 2, durante dos cursos, en dos laboratorios distintos, y se ha llevado a cabo un procedimiento de recogida de vertidos y un procedimiento de tratamiento. Se comprueba que las concentraciones de los iones en los distintos periodos de recogida varían; se ha estudiado que la conductividad resulta similar, con lo que el tratamiento se puede generalizar.

Se adquirió un equipo, de reactor con agitación, que funciona correctamente para el tratamiento efectuado.

Se ha comprobado fehacientemente, que el método ensayado, denominado de ferritas, es un procedimiento válido, para tratar los residuos de los cationes que hemos recogido y ensayado. Se ha comprobado que las condiciones de temperatura, y pH previstas, eran adecuadas para las conductividades de iones tratadas. Se ha comenzado utilizando la cantidad de sulfato de hierro (II), calculada mediante la fórmula descrita en la memoria. Esta ecuación ha sido modificada, y después en el trabajo se ha modificado la cantidad calculada inicialmente. Se han ido ensayando distintas concentraciones, hasta llegar a un valor al final del trabajo, en función de las concentraciones que se tienen en nuestros laboratorios.

La caracterización inicial de los vertidos, y los análisis de las concentraciones de iones se han llevado a cabo por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Se han desarrollado procedimientos de utilización de equipo y de preparación y análisis de los distintos iones estudiados. Se han diseñado y utilizado, hojas de cálculo para cálculo y presentación de resultados y así agilizar y mantener el proceso a lo largo del tiempo.

Se han dado los pasos para hacer un seguimiento y control del trabajo efectuado, donde habrá que mejorar el proceso de filtrado, debido al tiempo que lleva el realizar las filtraciones e todo los residuos tratados. Se diseñará para poder llevarlo a cabo en continuo.

Por lo tanto consideramos, que se ha conseguido el objetivo:

Caracterizar los tipos de vertidos en laboratorios de docencia no universitaria. Aplicar un método de tratamiento, consiguiendo establecer las condiciones de trabajo para distintos tipos de vertidos. Consideramos que es viable llevar a cabo este tratamiento en otros laboratorios de enseñanza secundaria, lo que parece que podría ser más sencillo de tratar por ser menos contaminantes.

Desde el punto de vista medioambiental, se ha mejorado notablemente la calidad de las aguas que se vierten, pues todos los vertidos se recogen y algunos se tratan.

Resaltar también el interés pedagógico del proyecto. Buena parte del trabajo, se ha realizado con la colaboración de nuestros alumnos, procurando integrar la actividad en el proceso cotidiano de enseñanza, poniendo en evidencia que existen soluciones técnicas eficaces, y mostrándoles cual debe ser la metodología.

Señor PRESIDENTE del Patronato de la FUNDACIÓN DOMINGO MARTÍNEZ.

Calle Gamazo, 9, 6º Dcha., 47004 Valladolid:

**MEMORIA FINAL QUE SE PRESENTA SOBRE EL  
TEMA:**

**4.8. ESTUDIO DE VIABILIDAD PRÁCTICA DE  
DEPURACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE  
VERTIDOS INORGÁNICOS EN LABORATORIOS  
DOCENTES ENSEÑANZA SECUNDARIA, MEDIANTE  
REACCIONES DE OXIDACIÓN CONTROLADA, Y  
ESTUDIO DE LA EFICACIA POR ANÁLISIS  
SISTEMÁTICO POR ABSORCIÓN ATÓMICA.**

Convocado por la FUNDACIÓN DOMINGO MARTÍNEZ para el curso 2000-2001, en Valladolid con fecha de 4 de setiembre de 2000.

Presentada por un equipo de Profesores del Departamento de Familia Profesional Química, del Instituto de Enseñanza Secundaria Ramón y Cajal de Valladolid, representado como Director por Juan José García Villalobos.

Valladolid 10 de octubre de 2003.

Fdo. Juan José García Villalobos.  
Director del Equipo.

## **MEMORIA FINAL**

- 1. INTRODUCCIÓN.**
- 2. RECOGIDA DE RESIDUOS GENERADOS EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA.**
  - 2.1. Tipos de residuos generados**
  - 2.2. Recogida y destino de los residuos**
  - 2.3. Prevención de riesgos en la manipulación de los residuos**
- 3. TRATAMIENTO: MÉTODO DE FORMACIÓN DE FERRITAS**
  - 3.1. Fundamento del tratamiento de precipitación de ferritas compuestas**
  - 3.2. Procedimiento operatorio del tratamiento**
    - 3.2.1. Equipo**
    - 3.2.2. Normas de seguridad**
- 4. CARACTERIZACIÓN DE LOS VERTIDOS OBJETO DEL ESTUDIO**
  - 4.1 Método de determinación cuantitativa del vertido**
    - 4.1.1. Método de estimación de la concentración global de iones metálicos por conductimetría**
    - 4.1.2. Método de determinación cuantitativa**
      - 4.1.2.1 Método de “adición patrón” por espectroscopia de absorción atómica**
- 5. ESTUDIO DE ADAPTACIÓN DEL TRATAMIENTO A NUESTRO TIPO DE RESIDUOS**
  - 5.1 INTRODUCCIÓN:**
  - 5.2 Primera fase. Comprobación del método de tratamiento del que partimos**
    - 5.2.1 Cálculo de sulfato ferroso necesario**
    - 5.2.2 Cálculo y expresión de resultados**
    - 5.2.3 Conclusión**
  - 5.3 Segunda fase. Estudio de la concentración de reactivo precipitante**
    - 5.3.1 Introducción**
    - 5.3.2 Datos y resultados del tratamiento con diferentes concentraciones**
    - 5.3.3 Conclusiones del estudio.**

## **6. CONCLUSIONES FINALES.**

## **7. ANEXOS**

**7.1. Procedimiento de recogida de los residuos del laboratorio**

**7.2. Procedimiento de instalación del reactor y agitador.**

**7.3. Procedimiento de equipos usados en el análisis cuantitativo de los iones tratados.**

**7.4. Gráficas.**

**Parte 1. Graficas de Análisis de distintos elementos por Absorción Atómica, según la fórmula inicial corregida.**

**Parte 2. Graficas de Análisis de distintos elementos por Absorción Atómica, después de usar distintas cantidades de reactivo**

## 1. INTRODUCCIÓN.

En el desarrollo del Proyecto, distinguíamos cuatro fases:

- 1º. Recogida de vertidos.
- 2º. Caracterización de vertidos.
- 3º. Tratamiento.
- 4º. Gestión de los residuos.

En la Memoria Intermedia, se informaba de que se había comenzado el inicio de la tercera fase, concerniente al Tratamiento, a nivel experimental, aún sin el reactor. En el momento actual, se han concluido todas las fases del Proyecto. No se detallará en esta Memoria, todo lo que se ha documentado con suficiente amplitud en la memoria intermedia. A continuación se detallan las fases seguidas:

### Búsqueda de Documentación:

Legislación relacionada con residuos.  
Legislación internacional, europea, nacional, de nuestra comunidad autónoma y local.  
Normas técnicas de prevención.  
Bibliografía relacionada con el trabajo en laboratorios.  
Bibliografía y trabajos sobre el procedimiento a aplicar en el tratamiento.

Búsqueda de reactor adecuado y presupuestos de material a adquirir para llevar a cabo el Proyecto.

Recogida de vertidos.  
Se ha realizado un inventario de todos los reactivos usados en el laboratorio y de los residuos generados.  
Elaboración de un Procedimiento para la recogida de los residuos en el laboratorio.  
Se ha llevado a cabo la recogida de los residuos según el Procedimiento elaborado, durante dos cursos.  
Adquisición de material para empezar a desarrollar el tratamiento.

Caracterización de vertidos.  
Conclusión de los iones que se generan en los laboratorios.  
Análisis de caracterización de residuos de los vertidos a tratar, del llamado recipiente 2.

Tratamiento de residuos.  
Estudio e investigación de los parámetros adecuados para el tipo de nuestros residuos. Partiendo de la información existente, y de la ecuación inicial se observó que las condiciones de trabajo eran adecuadas, pero no así la cantidad de sulfato de hierro a utilizar que se ha modificado.

Análisis de los productos tratados. Estudio de la eficacia obtenida y variaciones a introducir. Se han ensayado distintas cantidades y concentraciones hasta obtener unos rendimientos, que como se expondrá mas adelante en la mayoría de los casos se consideran aceptables.

Gestión de los residuos y continuidad.

Se ha realizado el análisis de resultados, hasta conseguir estabilizar el proceso, y establecer un procedimiento para darle continuidad, tanto a la recogida de los residuos, como a su tratamiento y se ha estudiado la forma de llevar a cabo la gestión final del residuo obtenido.

Como se recoge en la memoria con detalle y en el resumen, se consideran alcanzados los objetivos iniciales, y se valora muy positivamente la experiencia, tanto en su aspecto técnico y aplicado como en su vertiente pedagógica de trabajo con nuestros alumnos.

## **2. RECOGIDA DE RESIDUOS GENERADOS EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA.**

### **2.1. Tipos de residuos generados**

#### **SÓLIDOS:**

Los residuos sólidos que se originan en las distintas actividades llevadas a cabo en los laboratorios del Departamento de Química son de naturaleza muy variada y están constituidos por: Precipitados procedentes de filtraciones, reactivos desechados (caducados, deteriorados, etc) , envases vacíos de reactivos de vidrio , plástico y metal , trapos, papeles o materiales adsorbentes utilizados en recoger derrames , material de vidrio roto ,residuos procedente de cultivos de análisis microbiológico, material metálico fuera de uso, cartuchos de impresoras, fluorescentes...etc

#### **LÍQUIDOS**

Inorgánicos: Disoluciones acuosas de ácidos , bases y sales de cationes y aniones disueltos muy variados.

Orgánicos: Reactivos y disolventes: hidrocarburos aromáticos, alifáticos, alcoholes, ácidos, ésteres, cetonas, aldehídos, etc

### **2.2. Recogida y destino de los residuos**

En el cuadro Nº 1 se resume la recogida selectiva, el tratamiento y el destino final de cada tipo de residuo y una referencia a la gestión propuesta para cada caso.

En este cuadro se ve como en unos casos se realizarán tratamientos de detoxificación (recipientes 1, 2, 3, y 4) y su vertido posterior a la red de desagüe , pero inevitablemente existirán residuos peligrosos cuyo destino será vertedero a través de gestor autorizado (contenedor III) y otros residuos no peligrosos (vidrio, papel ) cuyo destino son los contenedores municipales correspondientes.

El procedimiento detallado que se ha elaborado para la recogida y gestión de los residuos del laboratorio se incluye como Anexo I de esta memoria.

Los Residuos líquidos se segregan en cinco tipos en función de la gestión que se les va a dar , para lo que se dispone de 5 recipientes de características acordes con la naturaleza de residuos que vayamos a introducir.

Los residuos objeto de este tratamiento se recogen en el “Recipiente 2”, se trata de un bidón de plástico de 5 l de capacidad con un cierre estanco .

En el recipiente 2 se verterán disoluciones de compuestos inorgánicos peligrosos, en concreto se incluyen disoluciones de metales pesados tales como: As, Cd, Cr (III), Pb, Hg, Ni, Zn, Co, Cu, Ag, Al, Sn, Sb, Se, Te, , F<sup>-</sup> , compuestos de fósforo, peróxidos , cloratos y percloratos .

Se excluyen el cromo hexavalente (Cr<sup>+6</sup>) y el ion cianuro (CN<sup>-</sup>) que por sus particulares características de peligrosidad se recogen aparte..

El etiquetado de los envases que contengan residuos peligrosos se debe de hacer de acuerdo con el Real Decreto RD 363/1995, debiendo figurar:

Pictogramas con indicaciones de peligro : Tóxico e irritante

y las frases de riesgo (Frases R) : R 26/27 (muy tóxico por ingestión y en contacto con la piel

Consejos de prudencia (Frases S): S7 (manténgase en recipiente bien cerrado) ; S37 ( Usen guantes adecuados)

Para el seguimiento y control de los residuos que se recogen en el recipiente 2 se registrarán datos de cada vertido que se haga en el mismo en una ficha cuyo modelo que se adjunta en el ANEXO I. Esta ficha se encontrará al lado de cada contenedor y deberá reflejarse en ella cada vertido que se realice al contenedor correspondiente.

Después del tratamiento se obtiene una gran cantidad de precipitado de óxidos de hierro y de los diferentes metales precipitados . Este precipitado está caracterizado como residuo peligroso , después de seco se recoge en el Contenedor II. Este debidamente envasado se meterá el Contenedor III el cual se cederá a un gestor autorizado para su gestión externa. Los detalles sobre el proceso de recogida , almacenamiento y cesión se reflejan en el anexo I.

La información de referencia nos dice que estos óxidos ferríticos podrían ser aprovechados para distintos usos, por ejemplo como pigmentos .

Almacenamiento: Según la legislación vigente sobre residuos peligrosos el tiempo de almacenamiento de estos no podrá exceder de seis meses

Debido a las pequeñas cantidades de residuos sólidos peligrosos ,se propone solicitar permiso de almacenamiento de un año para el contenedor III de forma que se ceda al gestor externo al final de cada curso académico.

TIPO DE RESIDUO	ENVASE	TRATAMIENTO	DESTINO	RESPONSABLE	OBSERVACIONES
Vidrio roto	CONTENEDOR I-		Contenedor de vidrio municipal	CFGM-ISL	Peligrosa la trituración
Sólidos peligrosos	CONTENEDOR II	Debidamente envasado se introduce al Contenedor III	Cesión a gestor autorizado (para su eliminación final)	Q.A.-CRE	El Contenedor III se gestiona a través de gestor autorizado
<b>LIQUIDOS</b>					
Disoluciones peligrosas	Recipiente 1	Neutralización "In situ"	Vertido a la red de desagüe	Profesores del laboratorio que los genera	
<i>Disoluciones de iones peligrosos</i>	<i>Recipiente 2</i>	<i>Separación de iones metálicos por precipitación como óxidos ferríticos y filtración</i>	<i>Vertido del filtrado a la red</i> <i>La torta se vierte al contenedor III para su eliminación en vertedero</i>	<i>Idem</i>	<b>(*)Es el objeto principal del premio concedido.</b>
Cianuros	Recipiente 3	Inertización por Oxidación a CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub>	Vertido a la red de desagüe	Ciclo de Química Ambiental	Hay una norma del departamento para evitar el uso de cianuros
Disoluciones de Cr (VI)	Recipiente 4	Reducción a Cr (III)	Vertido de la disolución de Cr (III) al recipiente 2 para su tratamiento	Ciclo de Química Ambiental	
Orgánicos disolventes)	Recipiente 5	Debidamente envasado y etiquetado se mete en el Contenedor III(**)	Cesión a gestor autorizado	Ciclo de Química Ambiental	Los disolventes clorados o no clorados se recuperan "In situ" por destilación

(\*)En este cuadro se ve como en unos casos se realizarán tratamientos de detoxificación (bidones 1, 2, 3, y 4) pero inevitablemente existirán residuos peligrosos cuyo destino será vertedero a través de gestor autorizado (contenedor II).(\*\*) Por tratarse de muy pequeñas cantidades, se introduce al Contenedor III

### 2.3. Prevención de riesgos en la manipulación de los residuos

Habrà de tenerse en cuenta posibles incompatibilidades químicas de los compuestos que se vierten en el recipiente 2, para evitar que reaccionen dando productos indeseados peligrosos para la salud o el ambiente.

- Así hay que asegurarse que el Ph del sea ácido en todo momento ya que a PH básico se podría formar amoniaco a partir de derivados amoniacaes  $\text{NH}_4^+ \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3$  (g) gaseoso a temperatura ambiente, por lo que se emitiría al aire.
- En el recipiente 2 hay presencia de aniones como, fosfatos, halogenuro, cloratos, percloratos y podrían darse reacciones indeseables :  
Existe incompatibilidad de halogenuros y oxidantes (peróxidos, cloratos, percloratos..) pues los halogenuros podrían ser oxidados a halógeno que se emitirían al ambiente, contaminándolo.
- Se evitará la presencia de sulfuros pues a PH ácido se puede formar ácido sulfhídrico que es poco soluble y volátil.

En todas las actividades que suponen la manipulación de los residuos se usarán los guantes e goma látex y gafas que habitualmente se utilizan en las prácticas de laboratorio.

Los recipientes de recogida de vertidos líquidos se dispondrán sobre bandejas para retener posibles derrames.

### 3. TRATAMIENTO : MÉTODO DE FORMACIÓN DE FERRITAS

#### 3.1. Fundamento del tratamiento de precipitación de ferritas compuestas

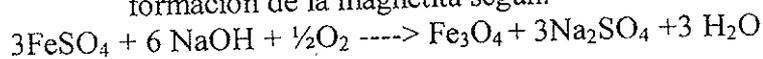
Los iones metálicos precipitan con sulfato ferroso en medio alcalino formando compuestos de tipo ferrítico  $Me_xFe_{3-x}$  insolubles con eficacias de eliminación del orden del 99,9% cuando se realiza en condiciones de pH,  $T^a$ , agitación y tiempo adecuadas.

Las condiciones de trabajo son:

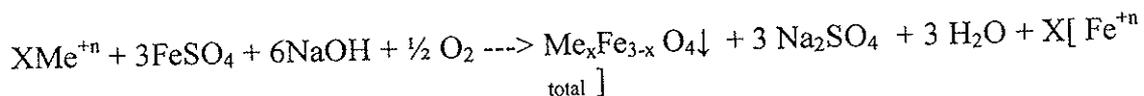
- pH=10,0 ± 0,4
- $[Fe^{+2}]/[Me^{+n}]=15$
- Flujo de aire=30 L/min
- Velocidad de agitación = 560 rpm
- $T^a=60^{\circ}C$
- Tiempo=1 hora

La secuencia de reacciones que explica este proceso de precipitación es:

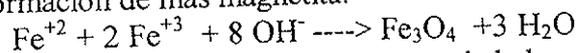
1. En ausencia de metales con la alcalinización del medio y de oxígeno capaz de producir una oxidación parcial tiene lugar la formación de la magnetita según:



2. En presencia de iones metálicos tiene lugar la incorporación de estos a las estructuras cristalinas del tipo espinela que se forman de acuerdo con:



3. Los iones  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  que son desplazados de las espinelas en formación y con los  $OH^-$  en exceso del medio, provocan a formación de más magnetita.

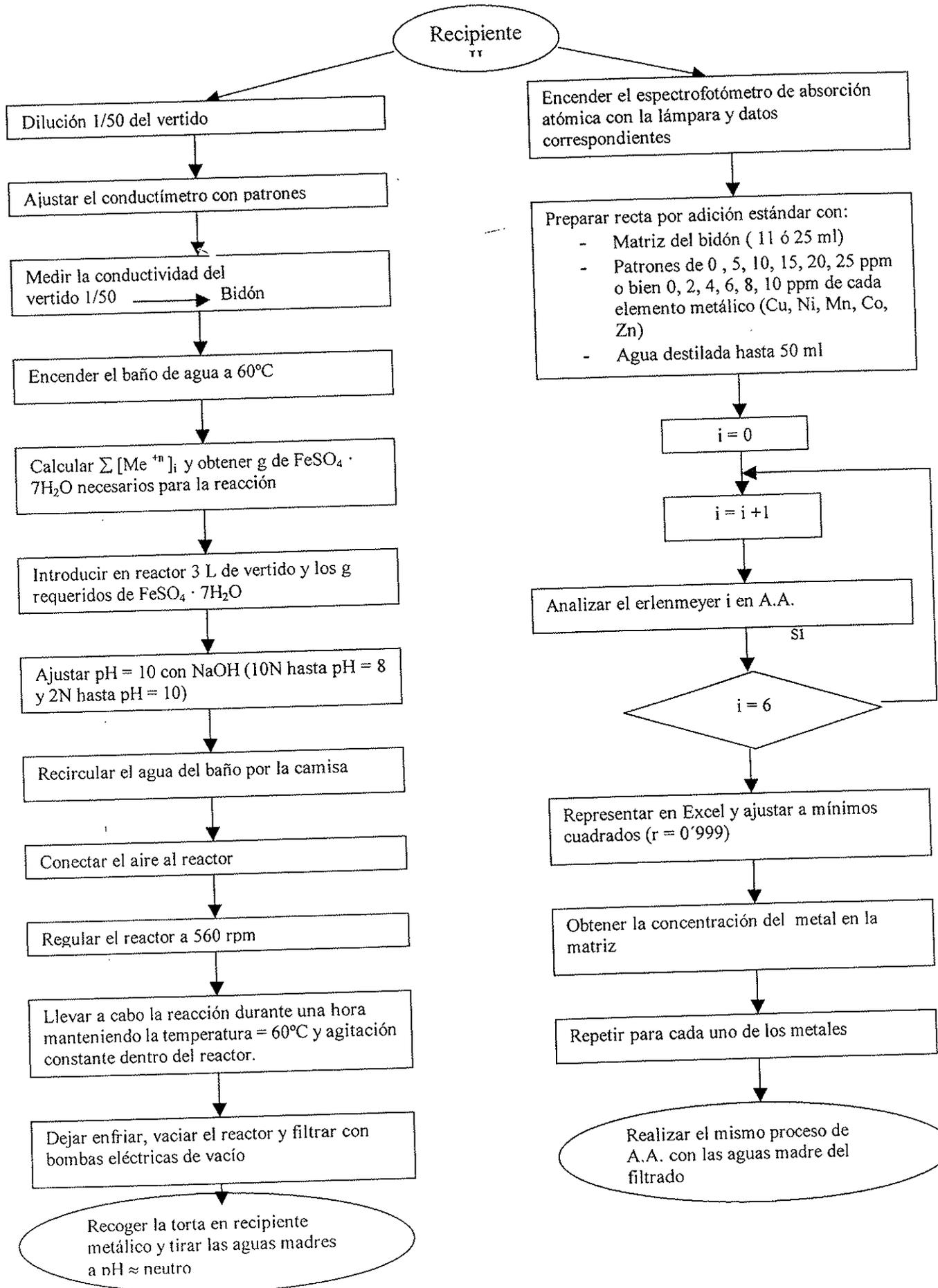


Gracias a la cual aumentan las propiedades magnéticas de los sólidos ferríticos que se forman.

Usos y aplicaciones de los óxidos ferríticos formados:

- Pueden ser utilizados como pigmentos para pinturas de base blanca, para lo que deben ser micronizados y dependiendo del color tratados térmicamente.
- Debido a la capacidad adsorbente que presentan, pueden utilizarse para la adsorción de  $H_2S$  gaseoso (capacidad de adsorción de 0,8mg de  $H_2S/g$ )
- Otras posibilidades de aplicación puede ser la preparación de polvos para máquinas fotocopadoras, de materias primas para la fabricación de cintas magnéticas o como material base para la fabricación de núcleos para transformadores eléctricos.

## DIAGRAMA DE PROCESO



La condiciones ambientales del ensayo son :

P = 706 mm Hg

T = 18-20 °C

### Reactivos

1. Sulfato ferroso heptahidratado ,  $\text{Fe SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , de calidad comercial.
2. Hidróxido sódico, Na OH 10 N y 0,1 N, de calidad comercial.
3. Acido clorhídrico diluido, H Cl 0,1 N (para limpieza de las varillas de vidrio utilizadas en el compresor de aire).

### Aparatos

- Matraz redondo de cinco bocas de 5l de capacidad con cámara o camisa para termostatar.<sup>i</sup>
- Gomas para conectar el baño y el reactor
- Agitador de hélice (agitador de Heidolph cuyas instrucciones figuran en el anexo I)
- Peachímetro de campo
- Conductímetro de campo
- Baño termostático
- Compresor de aire
- Aparato de absorción atómica
- Erlenmeyers, matraces, pipetas, ... para preparar la línea de calibrado
- Kitasatos, embudos, bombas de vacío y papel de filtro
- Recipiente para recoger residuos sólidos de la filtración.

## 3.2. PROCEDIMIENTO OPERATORIO

Se comienza determinando la conductividad del vertido para calcular la concentración de metales en la disolución y calcular así la cantidad de sulfato ferroso que necesitaremos.

Para no saturar el electrodo del conductímetro diluiremos 50 veces el vertido. Después de ajustado con los patrones que vienen con el equipo, introducimos la celda en la disolución diluida. Calcularemos la concentración de metales presentes  $\sum [\text{Me}^{+n}]_i$  a partir de la conductividad  $\Lambda_S/\text{cm}$  utilizando para ello la siguiente ecuación:

$$Y = 0,167x^2 + 52,422x + 17,2$$

Donde:

$$\circ x = \sum [\text{Me}^{+n}]_i$$

$$\circ Y = \Lambda_S/\text{cm}$$

Con esto podemos calcular la cantidad de reactivo sulfato ferroso necesario, a partir de la conductividad  $\Lambda_S/\text{cm}$  y sabiendo que para realizar la precipitación en condiciones óptimas la relación entre las concentraciones de los reactivos deben cumplir la siguiente relación:  $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{Me}^{+n}] = 15$

Tomamos 3 litros del vertido del bidón II y los introduciremos en el reactor, junto con los gramos necesarios de sulfato ferroso.

Se calibra el peachímetro con las disoluciones patrón que le acompañan y se introduce la sonda por la boca correspondiente después iremos echando la sosa 10N, hasta alcanzar un pH próximo a 8. Para realizar el "ajuste fino" hasta lograr

el pH óptimo de reacción que se encuentra a pH =10 usaremos la sosa 2N. Se mide el pH de la disolución después de adicionar pequeñas cantidades en agitación continua del reactor. Por encima de 40°C no introducir el electrodo de vidrio (se dañaría), por lo que a temperaturas superiores se deben de sacar muestras del liquido y medir el pH fuera del reactor. Tampoco se debe dejar mucho tiempo el electrodo dentro del reactor ya que tenemos una concentración de protones grande y podemos saturarlo (igual que antes con el conductímetro, por lo que diluimos la muestra del bidón)

Durante todo este proceso se calienta el baño termostático de agua hasta alcanzar la temperatura óptima de 60°C, y se permite el paso a la camisa del reactor en circuito cerrado. Se conecta el compresor aire de modo que entre directamente en el seno del fluido para favorecer el correcto aporte de O<sub>2</sub> y con ello la oxidación del vertido. Debemos asegurarnos que en el interior del reactor exista una T = 60°C por lo que en una de las bocas del reactor tendremos ubicado un termómetro que vigilarémos constantemente.

Se mantiene la reacción durante una hora aproximadamente para que los iones metálicos se precipiten ,y después de dejar enfriar un poco se filtra este precipitado a vacío con los kitsatos de litro y las bombas eléctricas.

Las tortas de filtración se dejan secar y se guardan en el contenedor II etiquetado bajo el nombre de residuos sólidos peligrosos.

Las aguas madre filtradas una vez comprobado el rendimiento del proceso se neutralizan en caso necesario y se vierten al desagüe .

### 3.2.1. EQUIPO.

La mayor inversión del presupuesto ha ido a la adquisición de equipos. Se describe a continuación el equipo utilizado.

- Reactor cilíndrico de cinco bocas con camisa para termostatar.

Es la parte fundamental para llevar a cabo el tratamiento. Se trata de un reactor de 5 litros de capacidad, con posibilidad de medir pH, introducir agua para termostatar, medir temperatura, introducir aire y los reactivos. Se aporta la fotografía 1 y 2, que dan idea perfecta del equipo. Un elemento esencial ha sido el agitador de hélice, que debe de ser anticorrosivo, en teflón y que no tiene que oscilar, luego una dificultad ha sido estabilizarlo, para lo cual la cantidad de reactivos y de muestra a aportar hay que cuidarla, para que el agitador tenga potencia suficiente. Además se han usado:

En el Anexo II, se ha descrito con todo detalle el procedimiento de instalación del reactor y agitador.

Baño termostático y compresor de aire.

Peachímetro y electrodos combinados de vidrio.

Conductímetro.

Equipo Espectrofotometría de Absorción atómica de llama.

A continuación se muestran fotografías, que muestran el proceso, y parte del equipo del proceso de tratamiento y del análisis previo y final.

Fotografía 1. Reactor cilíndrico de cinco bocas, con agitador montado para su funcionamiento.

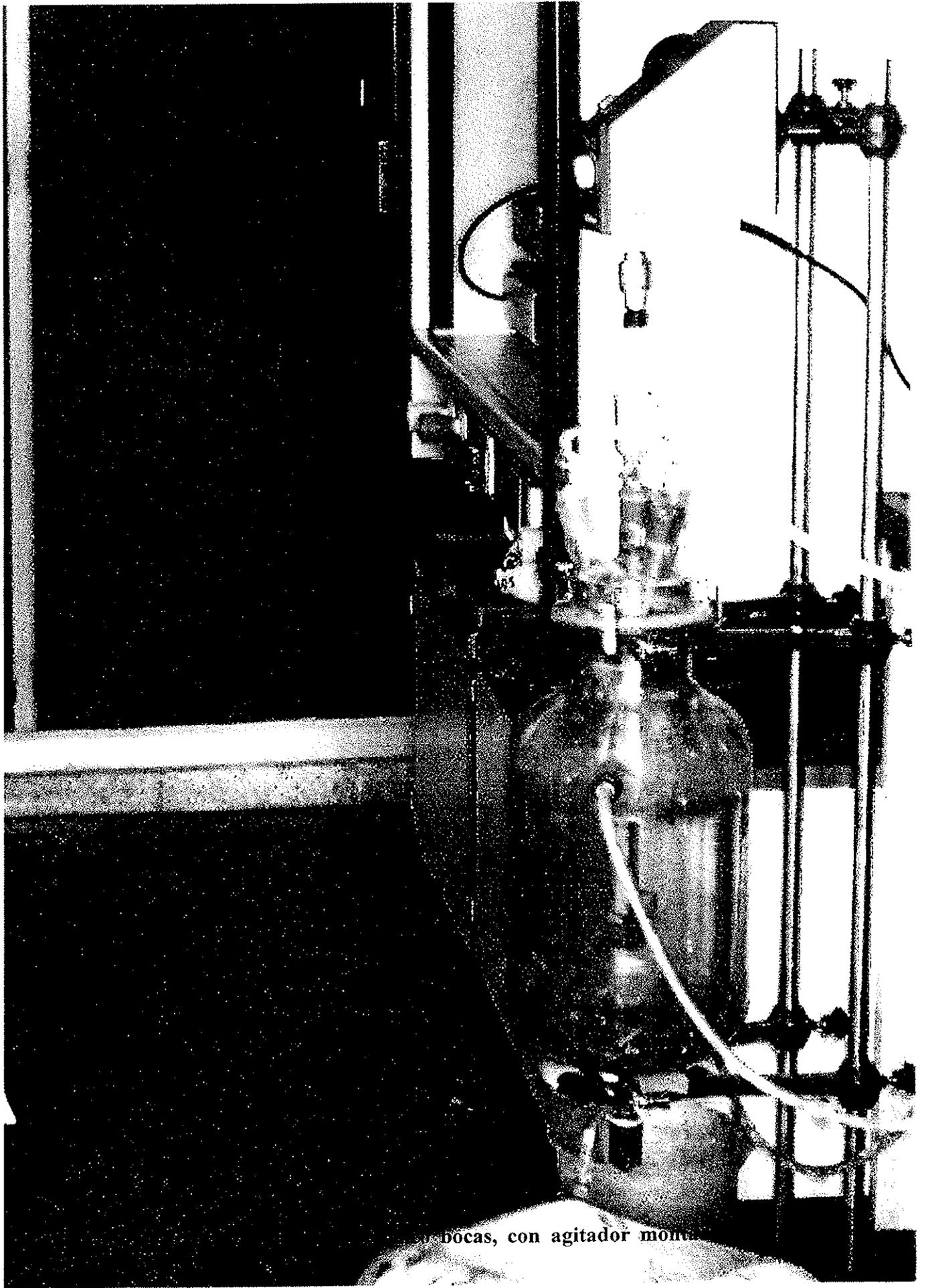
Fotografía 2. Carga del reactor con pruebas del recipiente 2.

Fotografía 3. Preparación del filtrado, con vacío.

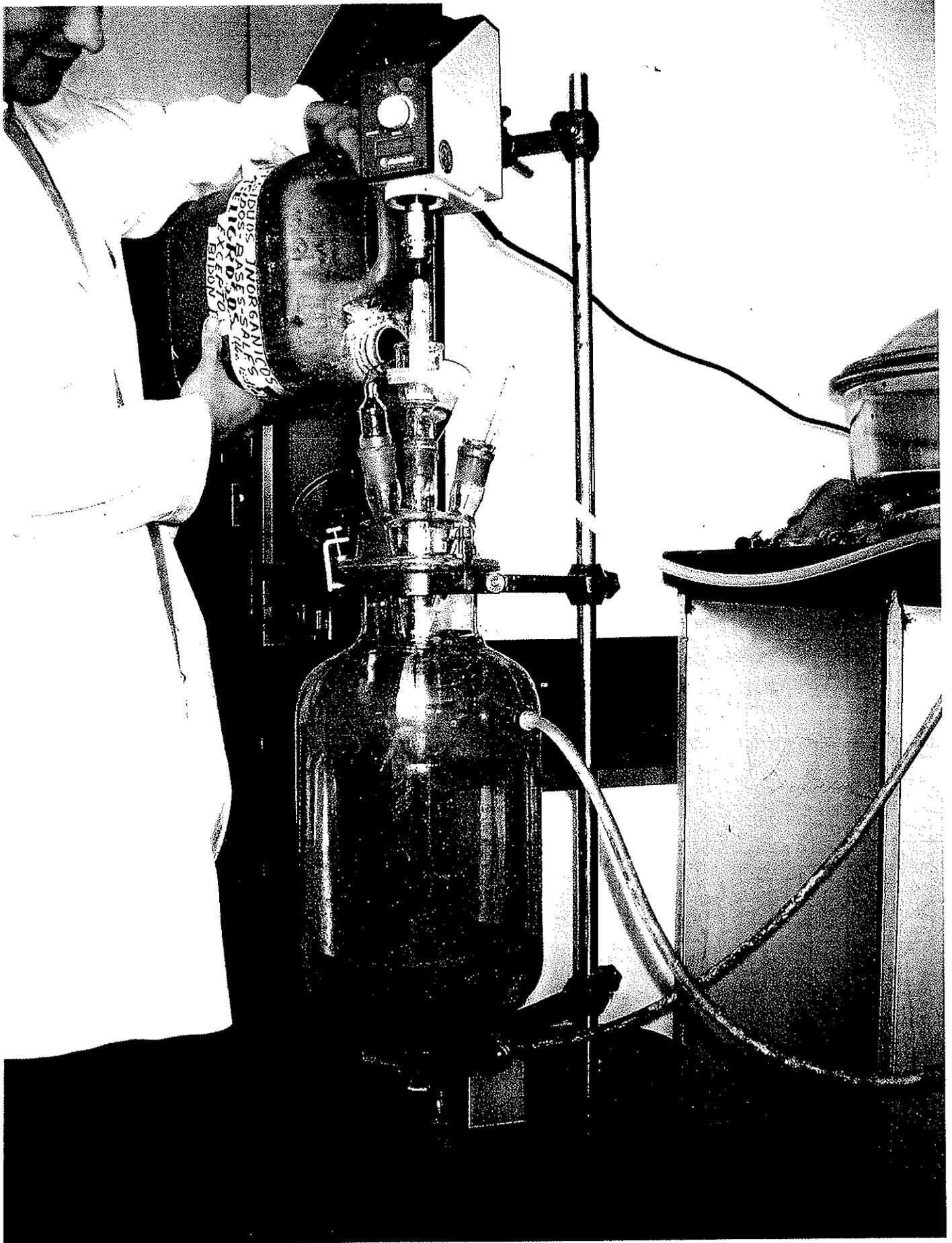
Fotografía 4. Aspecto que presenta el residuo antes del filtrado.

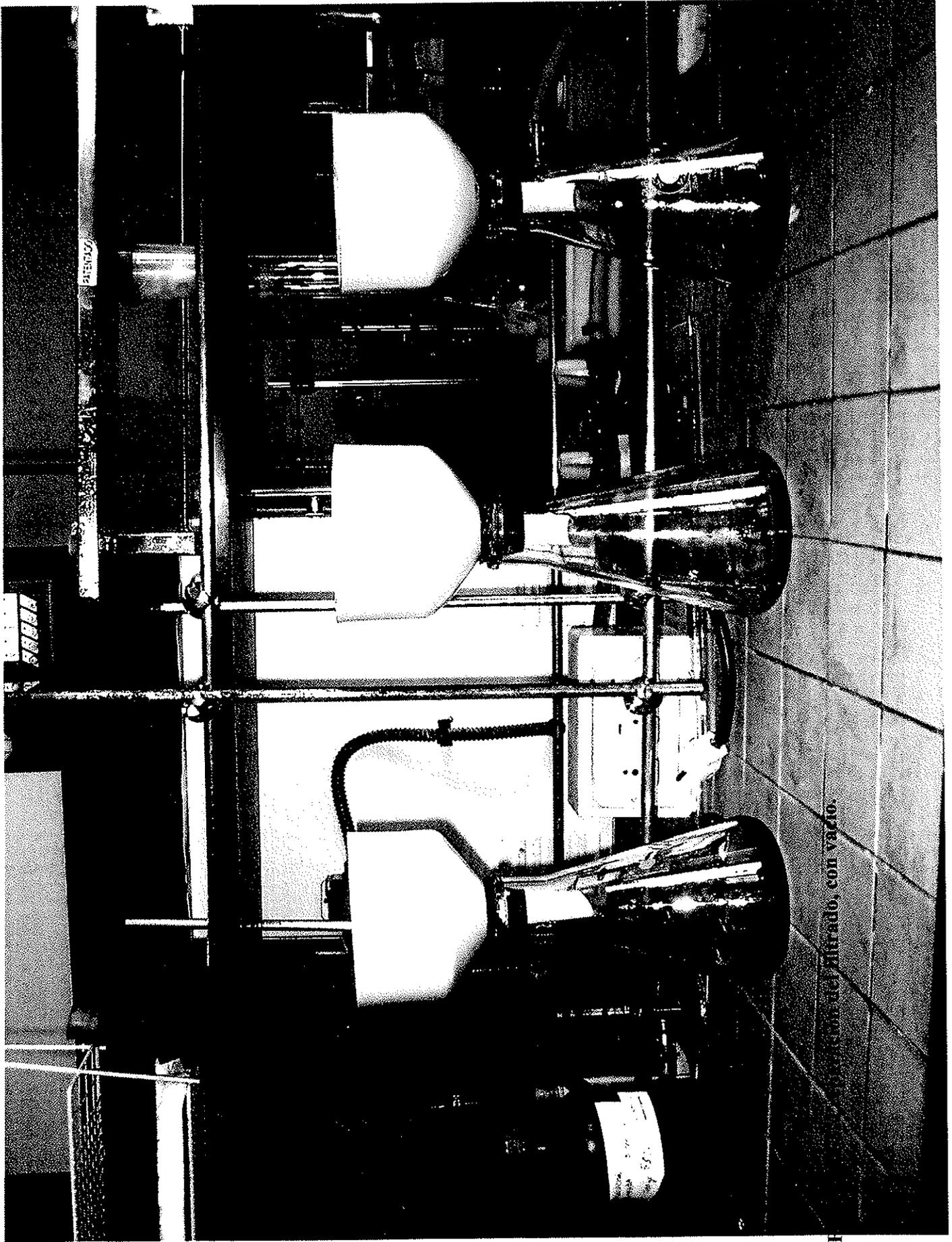
Fotografía 5. Equipo de espectrofotometría de Absorción Atómica.

Fotografía 6. Equipo de Espectrofotometría de AA, midiendo la concentración de iones metálicos, después del tratamiento.

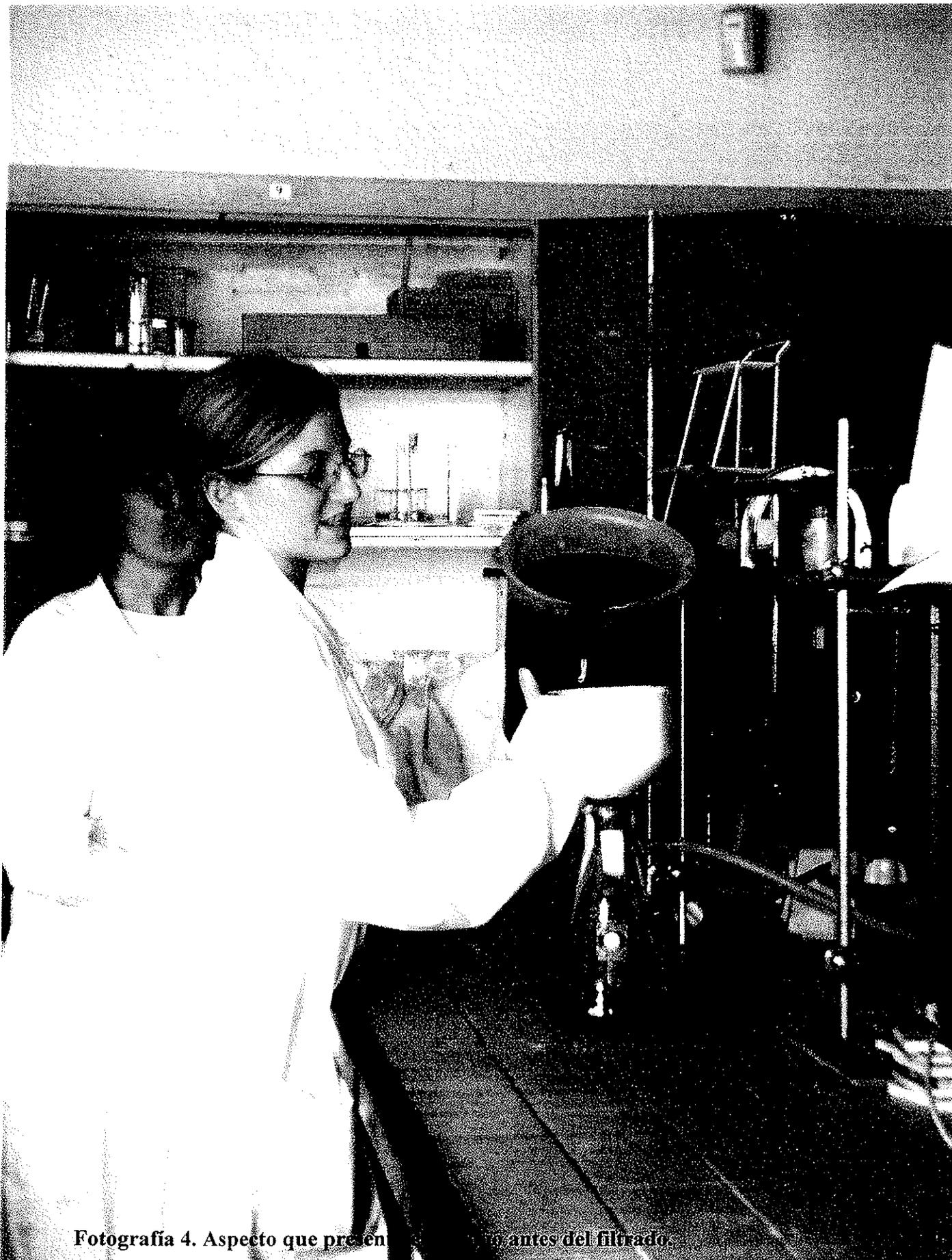


... bocas, con agitador montado

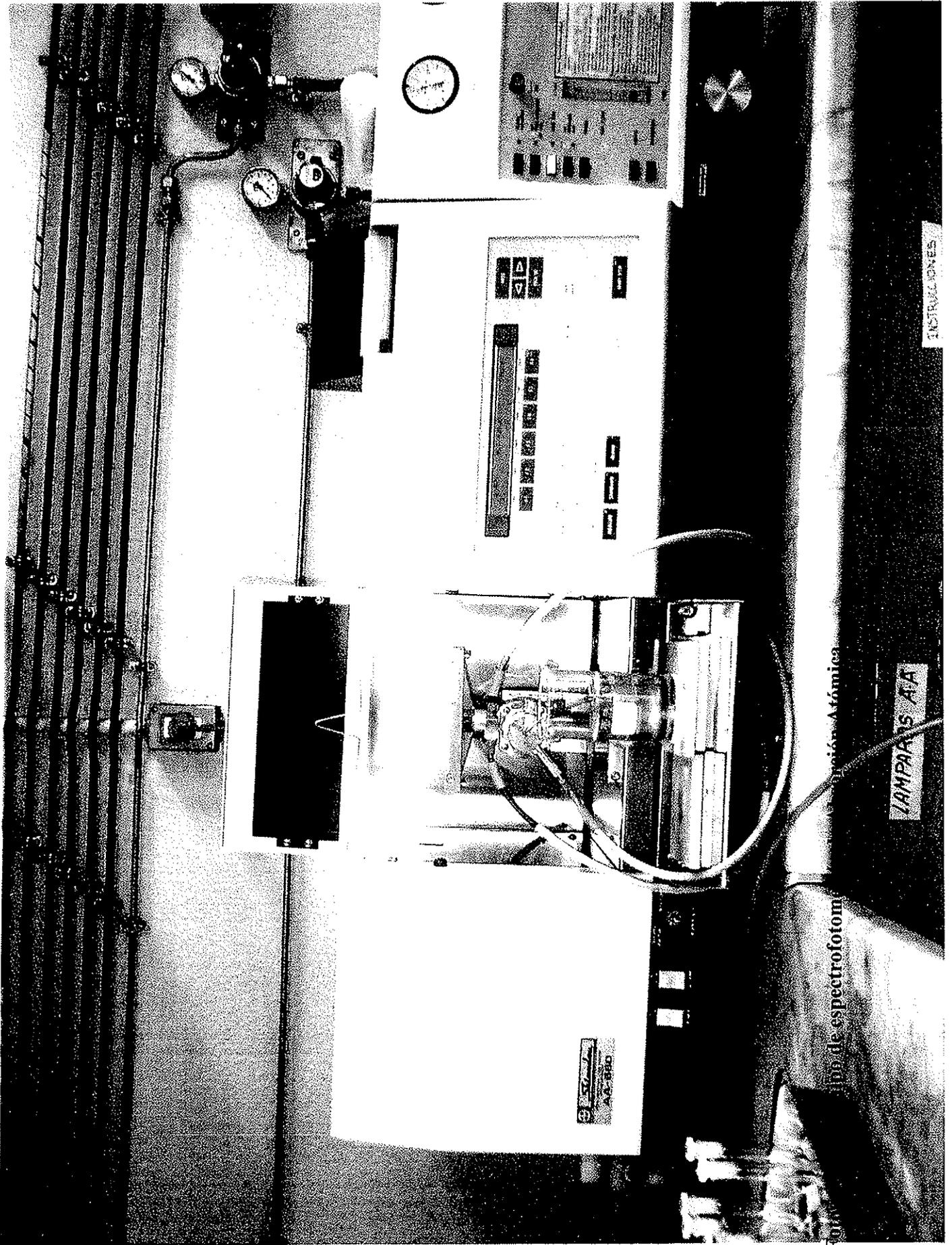




Filtro de filtrado, con vacío.



Fotografía 4. Aspecto que presenta el equipo antes del filtrado.



Fuente de espectrofotom...

LAMPINAS AIA

INSTRUCCIONES



Fotografía del Equipo de Espectrofotometría de AA, midiendo la concentración de iones metálicos, después de la digestión.

### 3.2.2 NORMAS DE SEGURIDAD.

Máxima precaución con el hidróxido sódico ya que estamos preparando una disolución muy concentrada (10N) y a parte de ser cáustica también nos podemos quemar durante el proceso de disolución de las lentejas o escamas. También hay que tener en cuenta el material del envase de éste compuesto, ya que ataca al vidrio (debe ser un envase plástico).

---

<sup>1</sup> El procedimiento de instalación del reactor se detalla en el Anexo II de esta memoria

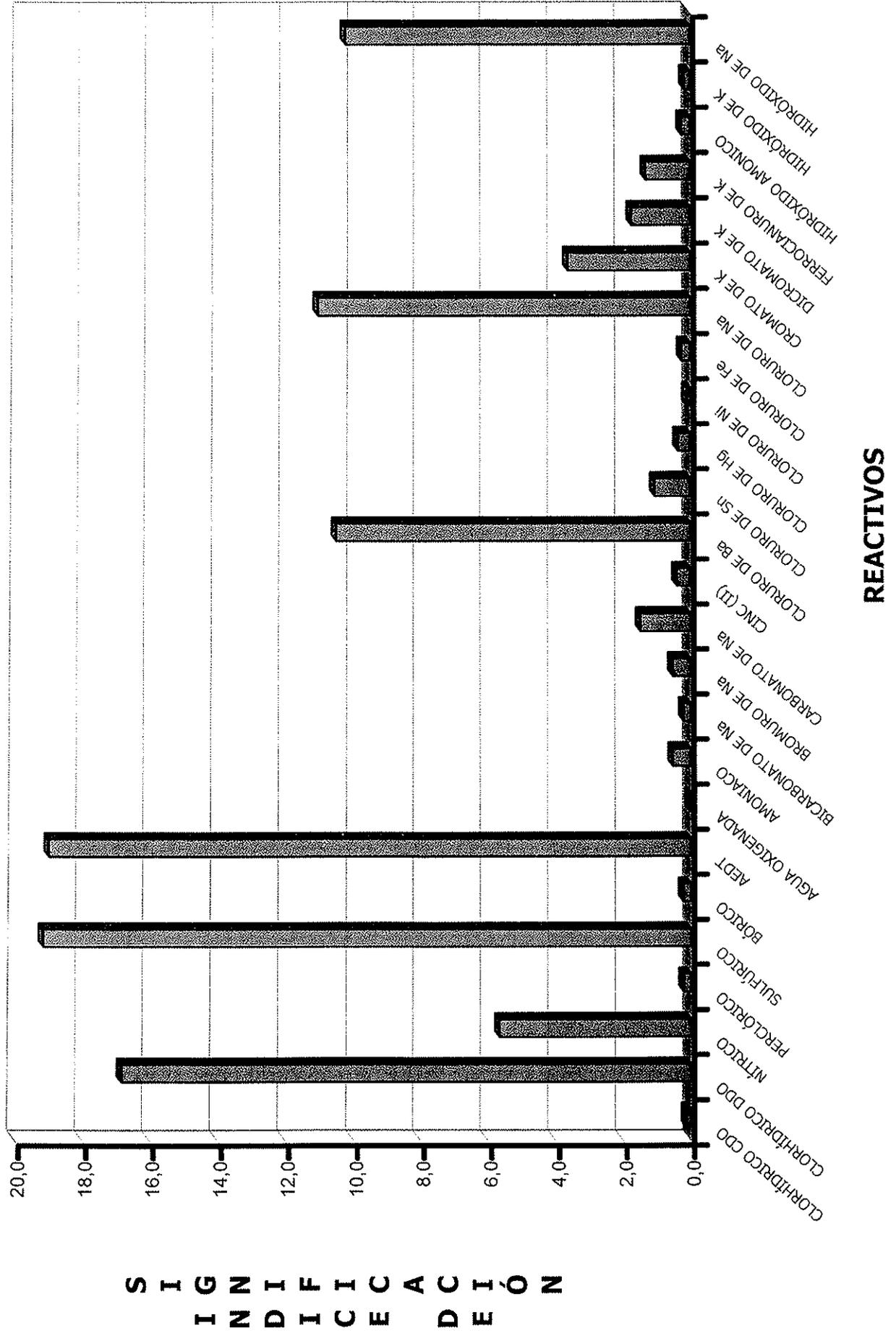
#### 4. CARACTERIZACIÓN DE LOS VERTIDOS OBJETO DEL ESTUDIO

En la Memoria Intermedia, se presentó de manera exhaustiva un informe con todos los reactivos que se utilizaban en todas las prácticas que se realizaban a lo largo del curso. Este estudio se informaba por enseñanzas y se calculaba el índice de significación para cada reactivo. Se han graficado todos esos resultados y a modo de ejemplo se presentan dos gráficas, en las páginas siguientes, para reactivos inorgánicos, y una para reactivos orgánicos, con la significación para el Módulo de AQL.

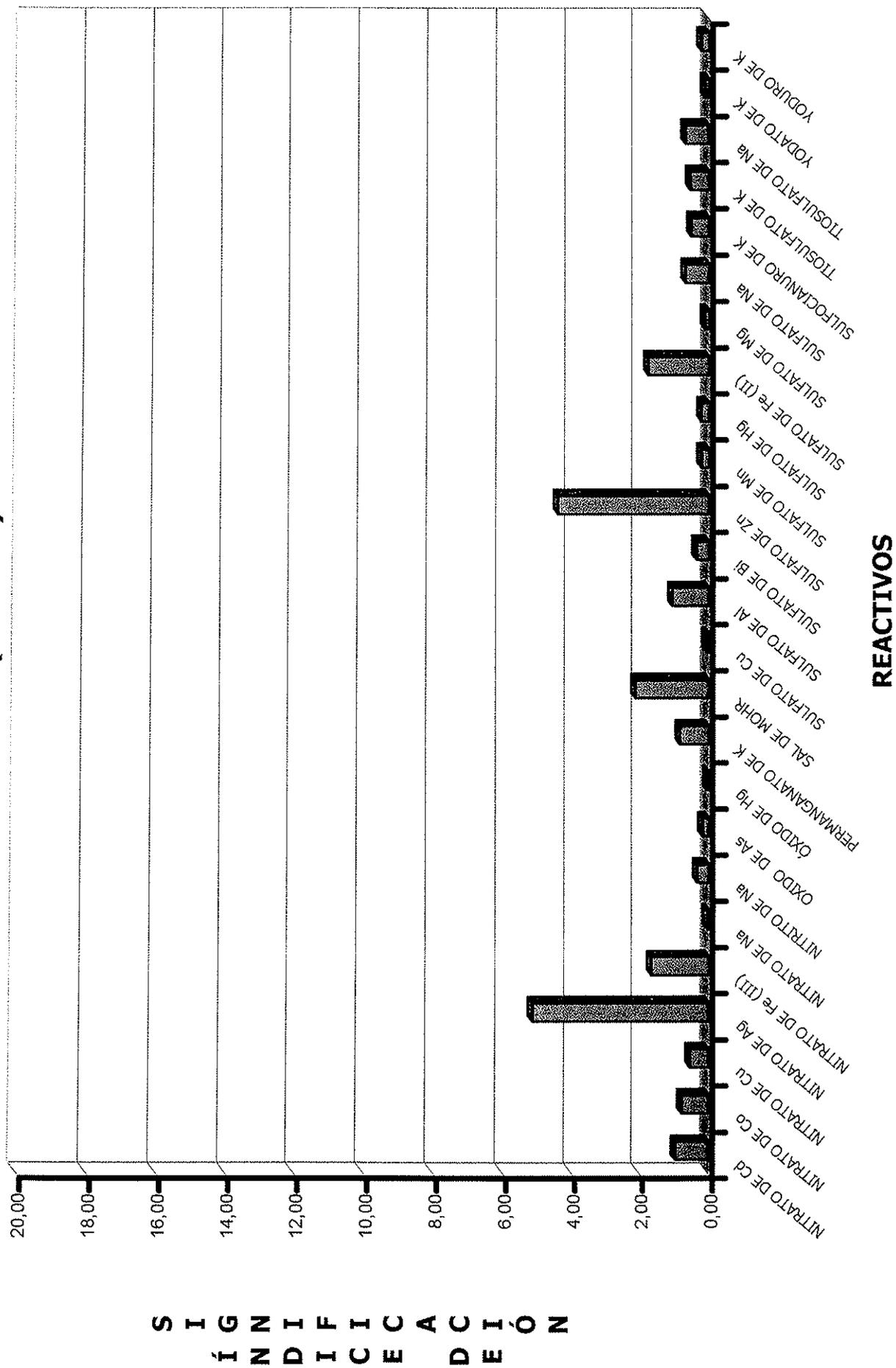
De todo el estudio, se puede concluir que los metales, en forma iónica, que se recogen en el recipiente II, objeto de este trabajo son los siguientes:

- cobalto.
- níquel.
- cobre.
- cinc.
- arsénico.
- plata.
- cadmio.
- estaño.
- antimonio.
- mercurio.
- plomo.
- Hierro.
- Aluminio.
- Bismuto.
- Manganeso.

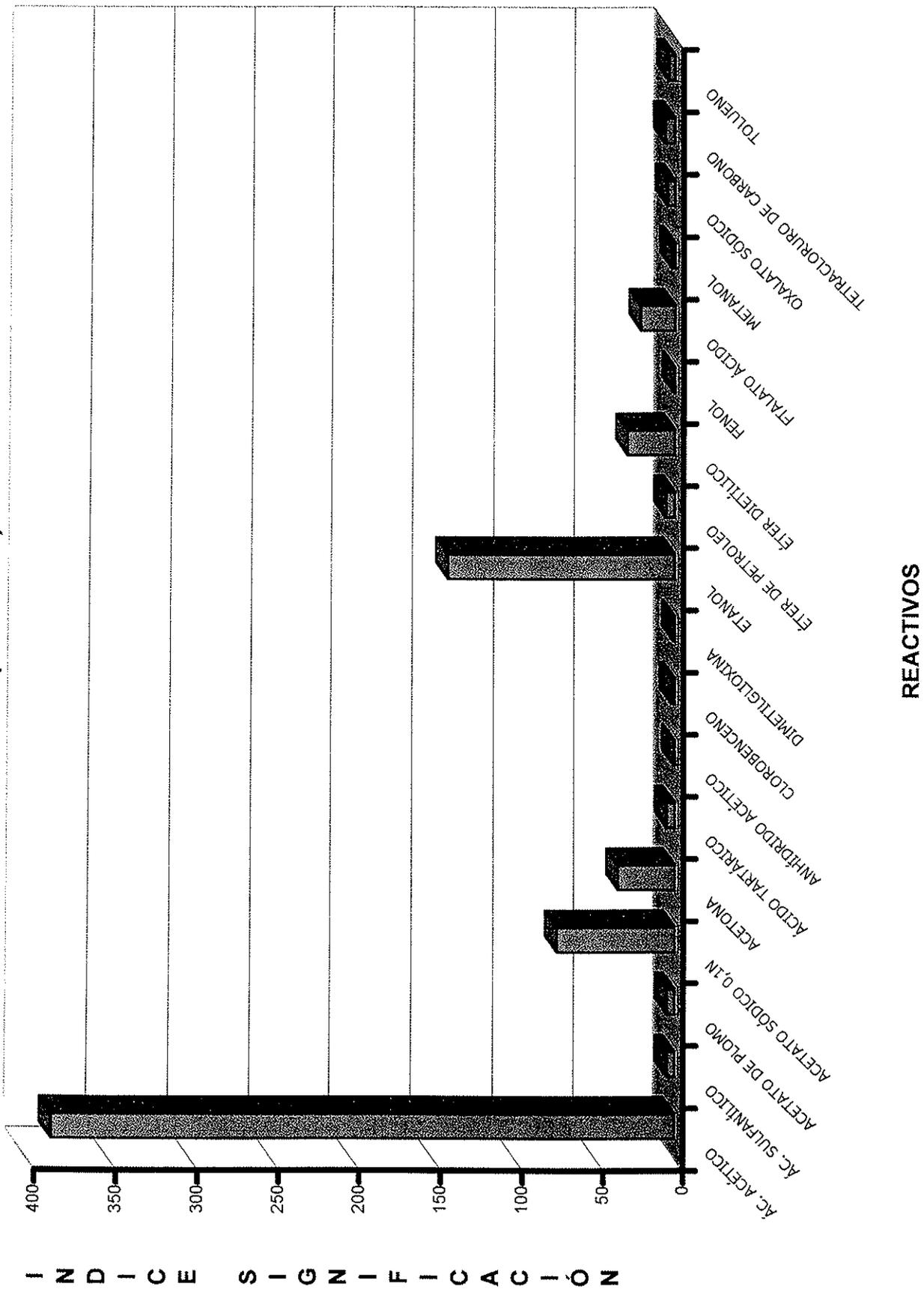
**GRÁFICO 1 : SIGNIFICABILIDAD DE REACTIVOS INORGÁNICOS  
(TABLA 4)**



**GRÁFICO 2: SIGNIFICABILIDAD DE REACTIVOS INORGÁNICOS  
(TABLA 5)**



**GRÁFICO 3: SIGNIFICABILIDAD DE REACTIVOS ORGÁNICOS  
(TABLA 7)**



## 4.1 Método de determinación cuantitativa del vertido

### 4.1.1. Método de estimación de la concentración global de iones metálicos por conductimetría

Esta determinación esta orientada al calculo de la cantidad de sulfato de hierro (II) necesaria para el tratamiento de precipitación de los iones metálicos. la concentración global de iones metálicos esta a su vez relacionada con la conductividad , según el documento referencia.

La ecuación que relaciona estos parámetros es la siguiente

$$Y = -0,167x^2 + 52,422x + 17,2$$

Donde:

$$x = \sum [Me^{+n}]_i$$

$$Y = \mu S/cm$$

En nuestro estudio hemos comprobado ( ver memoria intermedia) que al aplicar esta ecuación para valores de conductividad mayores de aproximadamente 4000  $\mu S/cm$  no obtenemos valores reales de concentración global de iones metálicos.

Como las disoluciones a tratar están dentro de este rango, se decidimos corregir la ecuación cambiando el signo del primer termino, habiéndose aplicado en este estudio la ecuación corregida

$$Y = 0,167x^2 + 52,422x + 17,2$$

La determinación práctica de la conductividad se lleva a cabo según el procedimiento Incluido como anexo 7.3

### 4.1.2. Método de determinación cuantitativa

Esta determinación está encaminada a conocer el rendimiento de la reacción de precipitación que se realiza en el tratamiento, por lo que se llevará a cabo el análisis cuantitativo de algunos elementos metálicos Zinc, cobalto, níquel manganeso, plomo y cobre, antes y después del tratamiento. Esta determinación se realiza mediante espectroscopia de absorción atómica AA, siguiendo procedimiento analítico de "adición patrón"

Se aplica el método de la adición del patrón porque tiene la ventaja que tiende a compensar las variaciones debidas a las interferencias físicas y químicas en la solución de la muestra y se utiliza ampliamente en espectroscopía de A.A

#### 4.1.2.1 Método de “adición patrón” por espectroscopia de absorción atómica

Se transfieren dos o más alícuotas de la muestra a matraces aforados. Se diluye una de las muestras al volumen previsto y se obtiene la absorbancia de la solución. A la segunda, se agrega una cantidad conocida del analito y luego de diluirla al mismo volumen que la anterior, se mide su absorbancia. También se pueden obtener datos para otras adiciones de concentraciones conocidas del analito. Si existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración (lo que debe establecerse por medio de varias adiciones de concentraciones conocidas de analito), se aplica la siguiente relación:

$$A_x = K C_x$$

$$A_t = K (C_s + C_x)$$

Donde  $C_x$ , es la concentración del analito en la muestra diluida y  $C_s$  es la contribución a la concentración del analito agregado como patrón;  $A_x$  y  $A_t$  son las dos absorbancias medidas. La combinación de las dos ecuaciones da:

$$C_x = C_s A_x / (A_t - A_x)$$

Si se realizan varias adiciones, se puede graficar  $A_t$  en función de  $C_s$ . La recta resultante se puede extrapolar a  $A_t = 0$ . La sustitución de este valor en la ecuación anteriormente expuesta revela que en la intersección  $C_x = - C_s$

## 5. ESTUDIO DE ADAPTACIÓN DEL TRATAMIENTO A NUESTRO TIPO DE RESIDUOS

### 5.1 INTRODUCCIÓN:

En una primera fase del estudio se ha aplicado el tratamiento descrito en el apartado 3 dando unos resultados aceptables. no obstante la cantidad de reactivo utilizado de sulfato de hierro (II) era elevada, por lo que en la segunda fase el estudio se ha dirigido a ensayar este tratamiento con diferentes cantidades de dicho reactivo con objeto de ajustar mejor el consumo de este.

Para realizar este estudio se ha hecho el seguimiento de varios iones Zinc, cobalto, níquel manganeso, plomo y cobre, midiendo su concentración mediante espectroscopia de absorción atómica AA, antes y después del tratamiento a la vez que se variaba la concentración de reactivo.

### 5.2 Primera fase. Comprobación del método de tratamiento del que partimos

Comenzamos aplicando las condiciones de reacción descritas en el apartado 3:

- Tª 60°C
- pH 10 ±0,4
- flujo de aire 30 l / min,
- velocidad de agitación
- 560 r.p.m y la concentración de sulfato ferroso calculada a partir de la ecuación que correlaciona esta con la conductividad de la disolución a tratar.

#### 5.2.1 Cálculo de sulfato ferroso necesario.

según la ecuación

$$Y = 0,167x^2 + 52,422x + 17,2$$

Donde:

$$x = \sum [Me^{+n}]_i$$

$$Y = \mu S/cm$$

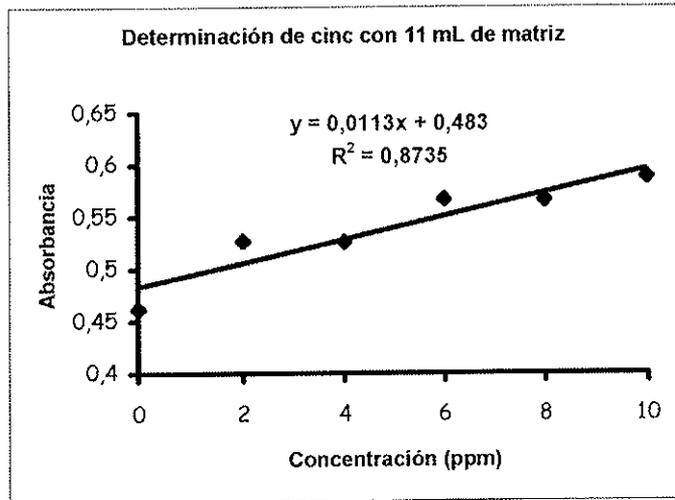
Pm del  $FeSO_4 \cdot 7H_2O = 277,85$

	Conductividad $\mu S/cm$	Concentración global de iones metálicos $\sum [Me^{+n}]$ p.p.m	Concentración de Sulfato de hierro $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (g / L )
Residuo 1	5.330	4031,5	300,89
Residuo 2	4910	3764,0	266,56

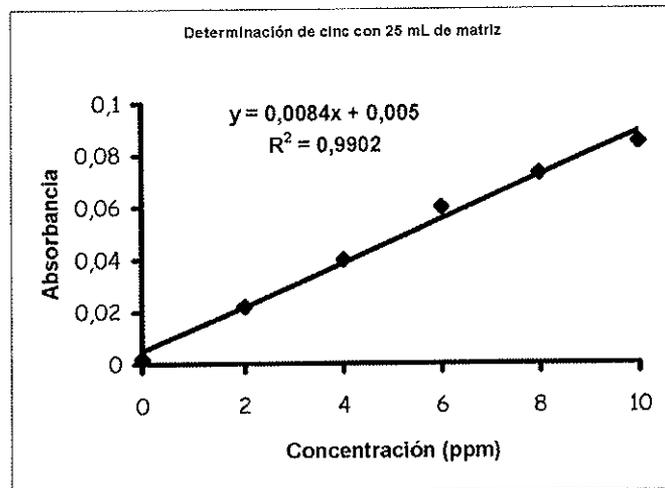
### 5.2.2- Cálculo y expresión de resultados.

Mediante los datos obtenidos al representar la absorbancia frente a la concentración de cada uno de los metales estudiados (ver los gráficos en el Anexo 7.4), extrapolamos la recta obtenida para un valor de la ordenada (absorbancia)  $y = 0$ , obteniendo así el valor de la concentración del analito correspondiente. A continuación mostramos un ejemplo detallado de cálculo.

Gráfica de antes:



Gráfica de después:



Hallamos el porcentaje de cada metal que ha precipitado en la reacción.

- Zinc
  - Antes de la reacción:  
 $[Zn] = 42,74 \cdot 50/11 = 194,29$  ppm
  - Después de la reacción:  
 $[Zn] = 0,595 \cdot 50/25 = 1,19$  ppm  
 $= 0,524$  ppm ( en 11 mL)

$$\frac{194,29 - 0,524}{194,29} \cdot 100 = 99,73\%$$

Ion	Concentración antes del tratamiento	Concentración después	Rendimiento
Cu <sup>2+</sup>	49'795	1,716	96.60 %
Zn <sup>2+</sup>	47'51	0'524	99.39 %

**5.2.3. Conclusión:** Con estas condiciones de temperatura, pH, agitación, tiempo de reacción a nuestros residuos se obtienen Buenos rendimientos

### 5.3 Segunda fase. Estudio de la concentración de reactivo precipitante

#### 5.3.1 Introducción:

Hemos estudiado el rendimiento del tratamiento aplicando las siguientes cantidades de reactivo sulfato de hierro II : 4300 g, 2000 g, 1500 g y 1000 g y 700g para tratar 3 litros de agua contaminada.

Para este estudio se ha aplicado el tratamiento con las mismas condiciones de reacción que en la fase uno, aplicándose el mismo método de determinación cuantitativa.

Los elementos seleccionados para hacer el seguimiento del rendimiento de la reacción han sido Zinc, manganeso, plomo y cobre porque son frecuentes en nuestros vertidos, y el cobalto y níquel aleatoriamente del resto de los iones que pueden aparecer.

#### 5.3.2 Datos y resultados del tratamiento con diferentes concentraciones

<b>RENDIMIENTO DEL TRATAMIENTO PARA DIFERENTES CANTIDADES DE FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O g / 3l DE RESIDUO TRATADO</b>				
ION TRATADO	[Me <sup>+n</sup> ] ppm Antes del tratamiento	4300 g	1500 g	700g
Zn	4312	26,77	363,3	73,14
Mn	43,25	0,23	0,61	2,10
Cu	12,29	0,00	1,56	0,00
Pb	3,56	0,00	0,00	0,00

En el análisis de las muestras tratadas no se encontró presente Cobre y Níquel, razón por la cual no se incluyen datos de después del tratamiento ni de los rendimientos

Por otra parte observamos que al hacer el tratamiento con 700 g de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O para 3 litros de muestra se obtienen unos buenos resultados por lo cual se ha obviado el hacer el tratamiento a concentraciones de 2000 y 1000 g de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O

<b>RENDIMIENTO DEL TRATAMIENTO PARA DIFERENTES CANTIDADES DE <math>\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math> g / 3l DE RESIDUO TRATADO</b>			
ION TRATADO	4300 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1500 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	700g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Zn	99,4	91,6 %	98,3 %
Mn	99,5 %	98,6 %	95,1 %
Cu	100,0 %	87,3 %	100,0 %
Pb	100,0 %	100,0 %	100,0 %

### 5.3.3 Conclusiones del estudio:

Según los datos de la tabla anterior se pone de manifiesto los buenos rendimientos obtenidos utilizando 700 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para 3 litros de muestra tratada. Esto nos permite utilizar menos cantidad de reactivo precipitante que el que se establecía en el método de partida.

Los resultados de nuestro estudio nos pone de manifiesto por un lado que es posible utilizar cantidades menores de reactivo precipitante que el que se indicaba en el procedimiento de partida con resultados entorno al 100% de rendimiento

Esto presenta la ventaja de por una lado de disminuir los costos del tratamiento y por otro obtener menor cantidad de residuos y por lo tanto disminuir el tiempo de filtración que es la etapa más lenta del proceso.

Respecto a la ecuación utilizada para calcular la cantidad de reactivo precipitante necesario hemos comprobado que se debe de cambiar el signo del término cuadrático.

Para la aplicación del tratamiento de nuestros residuos en lo sucesivo, resulta más operativo no utilizar la ecuación mencionada, ya que la experiencia adquirida nos permite conocer aproximadamente la cantidad de reactivo precipitante a partir de los valores de la conductividad del residuo, dentro de unos rangos.

Este trabajo le damos aquí por concluido pero se puede seguir estudiando la optimización de la concentración del reactivo.

De este tratamiento se obtiene un lodo de los metales precipitados que es un residuo peligroso, y que se debe gestionarse a través de Gestor autorizado.

## 6. CONCLUSIONES FINALES.

Se ha recopilado toda la documentación y legislación que afectaba al proyecto. Se ha realizado un catálogo de todos los vertidos que se realizan en el laboratorio, tanto cualitativa como cuantitativamente.

Se ha diseñado un proceso selectivo de recogida, en seis recipientes distintos, y de ellos se ha llevado a cabo el estudio del llamado recipiente 2.

Se han recogido los residuos, del recipiente 2, durante dos cursos, en dos laboratorios distintos, y se ha llevado a cabo un procedimiento de recogida de vertidos y un procedimiento de tratamiento. Se comprueba que las concentraciones de los iones en los distintos periodos de recogida varían; se ha estudiado que la conductividad resulta similar, con lo que el tratamiento se puede generalizar.

Se adquirió un equipo, de reactor con agitación, que funciona correctamente para el tratamiento efectuado.

Se ha comprobado fehacientemente, que el método ensayado, denominado de ferritas, es un procedimiento válido, para tratar los residuos de los cationes que hemos recogido y ensayado. Se ha comprobado que las condiciones de temperatura, y pH previstas, eran adecuadas para las conductividades de iones tratadas. Se ha comenzado utilizando la cantidad de sulfato de hierro (II), calculada mediante la fórmula descrita en la memoria. Esta ecuación ha sido modificada, y después en el trabajo se ha modificado la cantidad calculada inicialmente. Se han ido ensayando distintas concentraciones, hasta llegar a un valor al final del trabajo, en función de las concentraciones que se tienen en nuestros laboratorios.

La caracterización inicial de los vertidos, y los análisis de las concentraciones de iones se han llevado a cabo por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Se han desarrollado procedimientos de utilización de equipo y de preparación y análisis de los distintos iones estudiados. Se han diseñado y utilizado, hojas de cálculo para cálculo y presentación de resultados y así agilizar y mantener el proceso a lo largo del tiempo.

Se han dado los pasos para hacer un seguimiento y control del trabajo efectuado, donde habrá que mejorar el proceso de filtrado, debido al tiempo que lleva el realizar las filtraciones e todo los residuos tratados. Se diseñará para poder llevarlo a cabo en continuo.

Por lo tanto consideramos, que se ha conseguido el objetivo:

Caracterizar los tipos de vertidos en laboratorios de docencia no universitaria. Aplicar un método de tratamiento, consiguiendo establecer las condiciones de trabajo para distintos tipos de vertidos. Consideramos que es viable llevar a cabo este tratamiento en otros laboratorios de enseñanza secundaria, lo que parece que podría ser más sencillo de tratar por ser menos contaminantes.

Desde el punto de vista medioambiental, se ha mejorado notablemente la calidad de las aguas que se vierten, pues todos los vertidos se recogen y algunos se tratan.

Resaltar también el interés pedagógico del proyecto. Buena parte del trabajo, se ha realizado con la colaboración de nuestros alumnos, procurando integrar la actividad en el proceso cotidiano de enseñanza, poniendo en evidencia que existen soluciones técnicas eficaces, y mostrándoles cual debe ser la metodología.

Este trabajo ha sido realizado por los profesores:

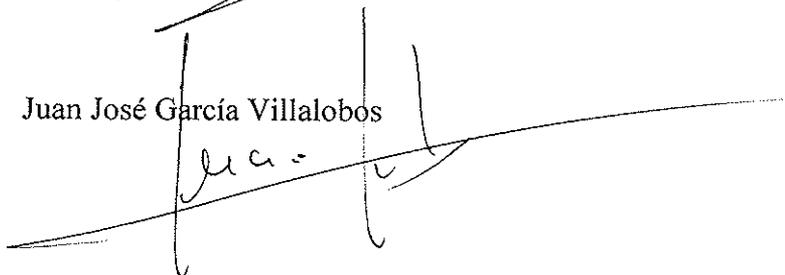


Félix Padrones Prieto.

Adoración Sacristán Lama



Juan José García Villalobos



Han colaborado:

El profesor Felicísimo Villalobos Porrero y alumnos de los Ciclos Formativos de Grado Superior de Análisis y Control, y de Química Ambiental