

En español

Tratamiento de residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales

Tatiana Mañunga¹, Héctor Mario Gutiérrez², Jenny Alexandra Rodríguez Victoria⁵ y Alexander Villarreal Díaz⁴

RESUMEN

El análisis de DQO es una prueba ampliamente usada en laboratorios ambientales. Sus residuos son considerados como peligrosos debido al alto contenido de iones de Cr, Ag y Hg. El tratamiento de estos residuos ha sido considerado complejo y costoso. Usando reactivos económicos fue posible en este ensayo la precipitación de estos iones. El Cr (VI) fue reducido químicamente, en una hora, hasta Cr (III), adicionando 200 mg.L⁻¹ de glucosa. La concentración final de Cr (VI) fue inferior a 0,5 mg.L⁻¹; el Cr (III) formado se precipitó como hidróxido metálico con NaOH. Adicionando 2 g.L⁻¹ de NaCl los iones de Ag se precipitaron hasta valores inferiores a 0,2 mg.L⁻¹. El Hg fue reducido hasta concentraciones inferiores a 0,005 mg.L⁻¹ usando 10 g.L⁻¹ de FeS. La metodología de reducción-precipitación propuesta permitió minimizar las características peligrosas del residuo líquido cumpliendo con los valores permisibles establecidos en el capítulo VI, artículo 74, del Decreto 1594 de 1984, en el cual se reglamentan los usos del agua y residuos líquidos.

Palabras clave DQO, tratamiento fisicoquímico, metales pesados, precipitación, reducción.

Recibido: abril 12 de 2009
Aceptado: mayo 10 de 2010

Introducción

En los laboratorios ambientales de docencia e investigación de instituciones educativas se realizan diferentes análisis fisicoquímicos basados en el uso de sustancias químicas y operaciones que conllevan a la generación de residuos con características peligrosas. Una prueba ampliamente usada en estos laboratorios es el análisis de DQO, empleado para evaluar el grado de contaminación de las aguas por materia orgánica; pese a ser un ensayo útil, genera un residuo líquido considerado como peligroso debido a su bajo pH y altas concentraciones de plata (Ag), mercurio (Hg) y cromo (Cr) (Hendrickson *et al.*, 1984). Las altas concentraciones de Hg y Cr (VI) le confieren a este residuo características tóxicas y cancerígenas (EPA, 2008).

¹ Ingeniera Sanitaria, Universidad del Valle, Cali, Colombia. Estudiante M.Sc., Universidad del Valle, Cali, Colombia. Asistente de Investigación, Grupo ECCA, Universidad del Valle. Cali, Colombia. tatianam@univalle.edu.co

² Químico. M.Sc., Universidad del Valle, Cali, Colombia. Profesor Auxiliar, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, Cali, Colombia. hector.gutierrez@correounivalle.edu.co

³ Ingeniera Sanitaria, Universidad del Valle, Colombia. M.Sc. y Ph.D., Universidad Sao Paulo, Sao Paulo, Brasil. Profesora Asociada, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, Cali, Colombia. jenny.rodriguez@correounivalle.edu.co

⁴ Ingeniero Sanitario, Universidad del Valle, Cali, Colombia. Estudiante de Especialización, Universidad del Tolima, Colombia. Coordinador planeación de obras, Centraaguas S.A. ESP. alevidadz@univalle.edu.co

In English

Treatment of COD analysis liquid wastes generated in environmental laboratories

Tatiana Mañunga⁵, Héctor Mario Gutiérrez⁶, Jenny Alexandra Rodríguez Victoria⁷ and Alexander Villarreal Díaz⁸

ABSTRACT

COD analysis is often carried out in environmental labs. Its wastes are considered hazardous due to the content of metals such as Cr, Ag and Hg; treating these wastes is considered complex and expensive. The experimental results of metal ion precipitation in COD wastes with affordable chemical products are reported in this work. Cr (VI) was chemically reduced by adding 200 mg.L⁻¹ of glucose to Cr (III). Final Cr (VI) concentration was less than 0.5 mg.L⁻¹. Cr (III) was precipitated as a metallic hydroxide by adding NaOH and Ag was reduced to less than 0.2 mg.L⁻¹ by adding 2 g.L⁻¹ of NaCl. Hg was reduced to less than 0.005 mg.L⁻¹ with 10 g.L⁻¹ of FeS. The proposed reduction-precipitation methodology allowed minimising the liquid residue's hazardous characteristics so that it complied with the maximum allowable values established in Chapter 6, Article 74 of Decree 1594/1984 that regulates the use of water and liquid residues.

Keywords: parallel, control, ternary system, column, reactor.

Received: april 12th 2009
Accepted: may 10th 2010

Introduction

Different physicochemical analysis based on chemical substance use and operations producing hazardous residues are usually carried out in research and educational environmental labs. Chemical oxygen demand (COD) analysis is conducted on a regular basis as it allows determining organic matter contamination in water. Although COD is an extremely useful analysis, it produces a liquid residue which is considered hazardous and harmful to the environment due to low pH values and high silver (Ag), mercury (Hg) and chromium (Cr) concentration (Hendrickson *et al.*, 1984). High concentrations of Hg and Cr (VI) have been associated with toxic and carcinogenic characteristics (EPA, 2008).

⁵ Sanitary Engineer, Universidad del Valle, Cali, Colombia. M.Sc. Student, Universidad del Valle, Cali, Colombia. Research Assistant, Grupo ECCA, Universidad del Valle. Cali, Colombia. tatianam@univalle.edu.co

⁶ Chemical. M.Sc., Universidad del Valle, Cali, Colombia. Assistant Professor, School of engineering, Universidad del Valle, Cali, Colombia. hector.gutierrez@correounivalle.edu.co

⁷ Sanitary Engineer, Universidad del Valle, Colombia. M.Sc. y Ph.D., Universidad Sao Paulo, Sao Paulo, Brasil. Associate Professor, School of engineering, Universidad del Valle, Cali, Colombia. jenny.rodriguez@correounivalle.edu.co

⁸ Sanitary Engineer, Universidad del Valle, Cali, Colombia. Specialization Student, Universidad del Tolima, Colombia. Planning Coordinator works, Centraaguas S.A. ESP. alevidadz@univalle.edu.co

La reducción de volumen y toxicidad es el principal objetivo del tratamiento de residuos líquidos peligrosos; los procesos físicoquímicos, biológicos y térmicos son los mecanismos más usados para tal fin (Márquez, 2004). Dentro de los procesos físicoquímicos la reducción-precipitación es una alternativa de tratamiento basada en la formación de moléculas de escasa solubilidad, es decir, Kps muy pequeños (Teg Leong *et al.*, 2001). Al aplicar este proceso físicoquímico para el tratamiento de los residuos de DQO es necesario, primero, disminuir la interferencia que podría ejercer el Cr (VI) en las reacciones de precipitación; una manera sencilla de hacerlo es adicionando al residuo líquido material orgánico fácilmente oxidable que permita la reducción de este metal hasta su forma trivalente (menos reactiva). Se ha encontrado que adicionando fructosa en una concentración de 50 mg.mL⁻¹ a temperatura ambiente y pH de 2,0 unidades, en 60 minutos, es posible obtener concentraciones finales de Cr (VI) entre 0,23 y 0,27 mg.L⁻¹ (Balderas *et al.*, 2007).

Después de reducir el Cr, el tratamiento de residuos de DQO se convierte en una secuencia de reacciones de precipitación en las cuales se forma la especie insoluble de los iones presentes. En el caso de la plata (Ag), la formación de cloruro de plata (AgCl) con un Kps de $1,8 \times 10^{-10}$ es un compuesto insoluble tanto en ácido como en álcali (Márquez, 2004); este compuesto se consigue adicionando cloruro de sodio (sal común) en una concentración de 1,97 g.L⁻¹, obteniendo reducciones de plata del orden del 99% (López, 2006).

Por otro lado, el mercurio puede ser reducido/precipitado en forma de sulfuro de mercurio (HgS), compuesto que por su baja solubilidad precipita incluso a temperatura ambiente, además tiene un Kps de 4×10^{-53} que permite alcanzar concentraciones bajas de Hg del orden de 10^{-22} y 10^{-7} g.L⁻¹ (Banfalvi, 2006); adicionando sulfuro de Fe (FeS) en una concentración de 10 g.L⁻¹ se obtienen reducciones de mercurio del orden del 99% (López, 2006). Esta precipitación, que sucede a un pH bajo (<3,0 unidades) trae consigo la formación de sulfuro de hidrógeno (H₂S), el cual es volátil, tóxico, corrosivo, y tiene un fuerte olor ofensivo (Holm, 1996).

La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles (disueltos) a pH ácido; en el caso del Cr (III) su movilidad disminuye a medida que el pH de la solución se hace más alcalino, precipitando como hidróxido de cromo. Las mejores reducciones de Cr (>98,5%) en forma de hidróxido metálico se han presentado a pH de 8,0 y 9,0 unidades (Cabrera y Martínez, 2007); es en este rango de pH donde se presenta la mínima solubilidad del Cr en forma de Cr (OH)₃ con un Kps de $2,9 \times 10^{-29}$ (Márquez, 2004). La principal desventaja que presenta precipitar el Cr (III) como hidróxido está relacionada con la reacción entre el Cr y el hidróxido de sodio (NaOH), ésta es una reacción exotérmica en la que se liberan gases tóxicos, razón por la cual debe realizarse con todas las medidas de seguridad necesarias.

El costo de este tipo de tratamiento químico se ve favorecido cuando se usan reactivos de fácil preparación y consecución. Teg Leong *et al.* (2001) reportaron un costo de operación de 19,95 bath (unidad monetaria tailandesa) por litro de residuo de DQO tratado en un proceso de reducción-precipitación (valor para el año 2008 aproximadamente de 1.275 pesos colombianos); el costo está relacionado con los reactivos usados (agente reductor y precipitante), solidificación y disposición del residuo sólido generado.

Volume and toxicity reduction of liquid waste is the main objective of hazardous waste treatment and it is usually carried out by physicochemical, biological and thermal processes (Márquez, 2004). Reduction-precipitation is a physicochemical treatment process based on the formation of a sparingly soluble molecule due to very low Kps values (Teg Leong *et al.*, 2001). However, Cr (VI) concentration must be decreased to avoid this ion interfering with the reduction-precipitation process. An easy way to decrease Cr (VI) concentration is by adding an easily oxidizable organic material to the liquid waste thereby facilitating the reduction of this metal to its trivalent state (less reactive). It has been shown that by adding 50 mg.mL⁻¹ concentration fructose at room temperature and 2 pH that Cr (VI) final concentrations ranging from 0.23 to 0.27 mg.L⁻¹ can be obtained in 60 minutes (Balderas *et al.*, 2007).

After decreasing Cr (VI) concentration, COD residue treatment is carried out through a series of precipitation reactions in which an insoluble salt is formed from the ions present. Silver chloride (1.8×10^{-10} Kps) is formed from silver by adding sodium chloride (common table salt) at 1.97 g.L⁻¹ concentration and it is insoluble in both acid and alkali (Márquez, 2004). Cr (VI) reduction of around 99% has been reported (López, 2006).

Likewise, mercury can be reduced/precipitated as mercury sulphide (HgS) which is insoluble, even at room temperature, and has a Kps of 4×10^{-53} , so that concentrations in the order of 10^{-22} to 10^{-7} g.L⁻¹ can be obtained (Banfalvi, 2006). 99% reduction of mercury ions has been obtained by adding 10 g.L⁻¹ of iron sulfide (FeS) (López, 2006). This precipitation takes place at pH values lower than 3 and produces hydrogen sulphide (H₂S) which is volatile, toxic, corrosive and has a strong odour (Holm, 1996).

Most metals tend to be more available (dissolved) at acid pH and, in the case of Cr (III), increased solution alkalinity decreases mobility, precipitating as chromium hydroxide. Cr (III) reductions higher than 98.5% have been obtained at pH values ranging from 8.0 to 9.0 (Cabrera and Martínez, 2007) because, in this range, Cr (OH)₃ has a minimum 2.9×10^{-29} Kps (Márquez, 2004). However, Cr (III) precipitation with sodium hydroxide (NaOH) produces heat due to the exothermic reaction and toxic gases thereby requiring strict safety measures.

The cost involved in the chemical treatment can become significantly reduced by using readily available reactants due to their common use in chemical analysis. Leong (Leong *et al.*, 2001) reported an operational cost of 19.95 Bath (Thai currency) for a litre of COD residue treated by reduction-precipitation (around 1,275 Colombian pesos in 2008). The cost was mainly attributed to the reactants used (reductive and precipitation agent) and the solidification and disposal of the solid residue so produced.

En español

In English

El objetivo de este estudio es el de presentar una metodología eficiente y ambientalmente segura para el tratamiento de los residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales. Dicha metodología propone una secuencia de reacciones químicas donde los metales pesados son eliminados como residuos sólidos peligrosos, soportada en estudios de precipitación selectiva de iones de Cr, Ag y Hg, y validada con ensayos de laboratorio que permitieron establecer dosis y tiempo óptimo de precipitación.

Materiales y métodos

Los residuos líquidos de las pruebas de DQO empleados en este estudio provenían de los laboratorios de: Biotecnología Ambiental (*Muestra 1*), Aguas y Residuos Ambientales (*Muestra 2*) y Química Ambiental (*Muestra 3*) pertenecientes al área académica de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la Universidad del Valle. Todos los ensayos de precipitación se efectuaron bajo agitación constante con el fin de garantizar la mezcla entre los reactivos y los reactantes. Tanto el sobrenadante como el lodo resultante en cada una de las etapas de precipitación se filtraron con papel filtro rápido ($\varnothing = 125$ mm) para garantizar la separación selectiva de los iones de Ag, Hg y Cr. Las soluciones y diluciones se prepararon con agua proveniente del residuo del destilador previamente aclimatada, es decir, a temperatura ambiente (25 ± 1 °C).

Características del residuo

Las tres muestras de residuos líquidos de DQO caracterizadas presentaron concentraciones de Cr, Ag y Hg superiores a los límites máximos permisibles para vertimientos líquidos establecidos por la normatividad colombiana en el Decreto 1594 de 1984 (Minambiente, 1984), que reglamenta los usos del agua y los residuos líquidos. En la Tabla 1 se presentan estos valores y las concentraciones iniciales de cromo, plata y mercurio de los residuos.

Tabla 1. Caracterización de los residuos líquidos de DQO.

Muestra	Cr (VI)	Cr Total	Ag	Hg
	(mg.L ⁻¹)			
1	149	398	1303	170
2	259	414	1268	154
3	214	442	1793	140
Decreto 1594/1984 *	0.5	-	0.5	0.02

*Límites máximos Permisibles

Precipitación química

La secuencia de precipitación de los iones de Ag, Hg y Cr se hizo de la siguiente manera:

Reducción de Cr (VI) a Cr (III)

Para reducir el Cr se usó una solución de glucosa (azúcar comercial) concentrada al 50%. A volúmenes de 500 mL del residuo de DQO se le adicionaron dosis de glucosa de 20, 50, 100, 200 y 250 mg.L⁻¹. La reacción de reducción de Cr (VI) y formación de Cr (III) fue seguida a través de la absorbancia de la solución a diferentes tiempos; las longitudes de onda para determinar indirectamente la concentración de Cr (VI) y Cr (III) fueron 420 nm y 620 nm, respectivamente. La reducción de Cr (VI) se verificó midiendo su concentración inicial y final siguiendo lo establecido en el método 3500 Cr-B del Standard Methods (APHA, 2005).

The objective of this study was to present an efficient and environmentally sound methodology for treating COD residues generated in environmental analysis labs. The methodology proposes a sequence of chemical reactions in which heavy metals are eliminated as hazardous solid residues; this is supported by previous results regarding the selective precipitation of Cr, Ag and Hg ions and assessed through lab experiments leading to establishing optimal dosage and settling time.

Materials and Methods

The liquid residues from COD analysis used in this study were obtained from the Universidad del Valle's Sanitary and Environmental Engineering Department's environmental technology lab (sample 1), water and environmental residues lab (sample 2) and environmental chemistry lab (sample 3). All the experiments were carried out with constant stirring to guarantee good mixing in the reaction vessel. The upper layer and sludge formed in each precipitation experiment were filtrated with a fast filtration media ($\varnothing=125$ mm) to provide selective separation of Ag, Hg and Cr ions. The solutions and dilutions were prepared with distilled and acclimatised water at 25 ± 1 °C.

Residue characterisation

The COD liquid residues samples had Cr, Ag and Hg concentrations higher than the maximum allowable limits for liquid discharges according to Colombian Decree 1594 /1984 (Minambiente, 1984) regulating the use of water and liquid residues. Table 1 shows the initial concentrations of metals in the samples.

Table 2. Characterising COD liquid residues

Sample	Cr (VI)	Cr Total	Ag	Hg
	(mg.L ⁻¹)			
1	149	398	1,303	170
2	259	414	1,268	154
3	214	442	1,793	140
Decree 1594/1984*	0.5	-	0.5	0.02

*Maximum allowable limits

Chemical precipitation

The sequence of Ag, Hg, and Cr ion precipitation was carried out as follows.

Reduction of Cr (VI) to Cr (III)

Cr (III) was reduced with a 50% concentration glucose solution (commercial sugar). Glucose solution dosages of 20, 50, 100, 200 and 250 mg L⁻¹ were added to 500 mL volume of COD residue sample. The Cr (VI) reduction reaction and Cr (III) formation was followed through the absorbance of the solution at different times. The wavelengths for indirectly determining the Cr (VI) and Cr (III) concentration were 420 nm and 620 nm, respectively. Cr (VI) reduction was verified by initial and final concentration according to Standard Methods 3500 Cr-B (APHA, 2005)

Precipitación de plata (Ag)

Una vez reducido el cromo se adicionaron 2 g de cloruro de sodio (NaCl) por litro de residuo, agitándose durante 10 minutos, dosis reportada por López (2006) y con la cual se garantiza la formación de AgCl₂ debido al exceso de Cl⁻ en la solución. Después de agitar la muestra se midió el volumen de lodo precipitado en un cono Imhoff y al sobrenadante se le determinó la concentración final de Ag.

Precipitación de mercurio (Hg)

Al sobrenadante libre de iones de Ag se le adicionaron 10 g de sulfuro de hierro (FeS) por litro de residuo, dosis con la que se asegura la formación de HgS (López, 2006). La mezcla se agitó durante 2 h y el volumen de lodo precipitado fue medido en un cono Imhoff; además, al sobrenadante se le determinó la concentración final de Hg.

Precipitación de Cr (III)

Al sobrenadante proveniente del ensayo de precipitación de Hg se le realizó la precipitación de Cr (III), para lo cual se ensayaron diferentes diluciones (1:10, 1:5, 1:4, 1:3 y 1:2). Bajo agitación constante se adicionaron 30 mg de fosfato trisódico por litro de solución para aumentar la alcalinidad. El pH se ajustó a 8,5 ± 0,5 unidades adicionando una solución concentrada de soda cáustica comercial (NaOH) al 50%. El volumen de lodo precipitado fue medido en un cono Imhoff. Este paso permitió seleccionar la mejor dilución que garantizó la menor concentración de Cr (III) en el menor tiempo de precipitación, con el menor riesgo de operación (debido principalmente a las altas temperaturas que alcanza la solución con la adición de NaOH).

Durante este ensayo se observó una gran cantidad de sólidos suspendidos, por lo que se realizaron pruebas con cloruro férrico (FeCl₃) para mejorar la calidad del sobrenadante y disminuir el tiempo de precipitación.

Coprecipitación de Fe y Cr (III) con NaOH y FeCl₃

Al sobrenadante filtrado proveniente de la precipitación de Hg diluido en el valor encontrado como óptimo en el ensayo anterior se le realizó una prueba de jarras para determinar la dosis óptima de FeCl₃. Las dosis y las condiciones operacionales empleadas en la prueba se presentan en la tabla 2. El pH fue acondicionado a 8,5 ± 0,5 unidades con 30 mg de fosfato trisódico y una solución de NaOH al 50% (bajo mezcla rápida).

Tabla 3. Dosis de FeCl₃ usadas en la precipitación de Cr (III).

Dosis de FeCl ₃ (mg.L ⁻¹)	Condiciones de Operación	
0	Mezcla rápida	100 rpm – 1 min
40	Mezcla lenta	20 rpm – 7 min
80	Sedimentación	1h y 2 h
120	V _o	≥ 17 cm.s ⁻¹
160		

Fuente: Soto et al., 2004

Subproductos: Los lodos generados en cada una de las etapas de precipitación se deshidrataron a temperatura ambiente. Estos residuos se segregaron, envasaron, identificaron y almacenaron de acuerdo con el Decreto No. 4741 de 2005 (Minambiente, 2005), que reglamenta el manejo de residuos peligrosos. Se determinó la relación entre el peso del residuo seco generado y el volumen de residuo de DQO tratado.

Silver precipitation (Ag)

Once chromium had been reduced, 2 g of sodium chloride (NaCl) per litre of residue was added to the solution and stirred for 10 minutes. This dosage has been reported by Lopez (2006) to guarantee the formation of AgCl₂ due to the excess of Cl⁻ in the solution. After stirring up the sample, the precipitated sludge volume was measured with an Imhoff cone and the supernatant was measured for final Ag concentration.

Mercury precipitation (Hg)

10 g of iron sulphide (FeS) per litre of residue was added to the free Ag ions in the supernatant. This dosage allows HgS formation (López, 2006). The mixture was stirred for 2 h, precipitated sludge volume was measured with an Imhoff cone and the supernatant was measured for final Hg concentration.

Cr (III) precipitation

The supernatant from the Hg precipitation experiment was subjected to Cr (III) precipitation at different dilutions (1:10, 1:5, 1:4, 1:3 and 1:2). Under constant stirring, 30 mg of trisodium phosphate per litre of solution was added to the solution to increase alkalinity. The pH was adjusted to 8.5 ± 0.5 by adding a concentrated 50% solution of commercial caustic soda (NaOH). The precipitated sludge volume was measured with an Imhoff cone. This step allowed selecting the best dilution that produced the lowest Cr (III) concentration in the shortest precipitation time and in safe operational conditions (due mainly to the high temperatures produced by adding NaOH).

A considerable amount of suspended solids were observed during this experiment. Precipitation tests with ferric chloride (FeCl₃) were carried out to improve the quality of the supernatant and decrease precipitation time.

Co-precipitation of Fe and Cr (III) with NaOH and FeCl₃

The filtrated upper layer from the mercury precipitation, diluted with the optimal ratio found in the previous experiment, was subjected to a jar test to determine optimal FeCl₃ dosage. The jar tests' dosages and operational conditions are shown in Table 2. The pH was adjusted with 30 mg of trisodium phosphate and a 50% NaOH solution with fast mixing.

Tabla 4. FeCl₃ dosage used in Cr (III) precipitation

FeCl ₃ dosage (mg.L ⁻¹)	Operational conditions	
0	Fast mixing	100 rpm – 1 min
40	Slow mixing	20 rpm – 7 min
80	Settling	1h y 2 h
120	V _o	≥ 17 cm.s ⁻¹
160		

Source: Soto et al., 2004

By-products: The sludge generated in each precipitation step was dehydrated at room temperature. These residues were segregated, packed, identified and stored according to Decree 4741/2005 (Minambiente, 2005) regulating the handling of hazardous residues. The ratio between generated dry residue and COD-treated residue volume was determined.

En español

Métodos analíticos: La caracterización de los residuos y la toma y preservación de muestras se llevaron a cabo conforme al "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" (APHA, 2005). Los parámetros analizados fueron: pH, concentración de metales pesados (Ag, Hg y Cr) y sólidos sedimentables. La determinación de Ag y Cr se realizó utilizando el método de espectrometría de absorción atómica de llama, y para el mercurio se utilizó la técnica de vapor frío.

Resultados y discusión

Reducción de Cr (VI) a Cr (III)

Durante los ensayos se observó que las dosis de glucosa de 20 y 50 mg.L⁻¹ no fueron efectivas para reducir el Cr (VI), mientras que para una dosis de 100 mg.L⁻¹ se apreció una disminución después de 20 minutos de reacción; sin embargo, esta cantidad no fue suficiente para alcanzar su reducción completa a Cr (III). Dosis iguales y mayores de 200 mg.L⁻¹, adicionadas en el tiempo (t = 0) permitieron alcanzar concentraciones de Cr (VI) inferiores a 0,5 mg.L⁻¹ (Figura 1), indicando que la mayor parte del Cr (VI) presente se redujo a Cr (III). Con dosis de 250 mg.L⁻¹ se halló precipitado blanco como resultado de un exceso en la adición de material orgánico.

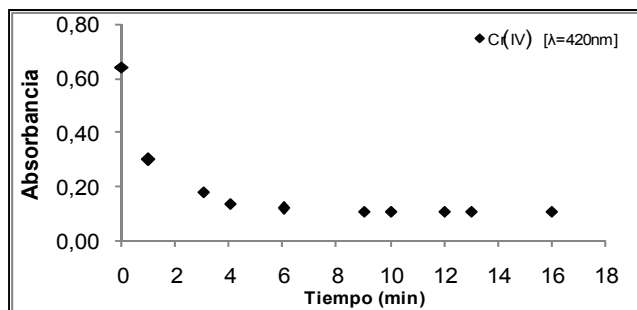


Figura 1. Reducción de Cr (VI) a Cr (III).

El tiempo de reacción en el que se alcanzó la máxima reducción del Cr (VI) fue variable y dependió, entre otros factores, de la procedencia de las muestras. En el caso de la *muestra 2*, cuya concentración inicial de Cr (VI) era 259 mg.L⁻¹ requirió un tiempo de contacto de 25 minutos para alcanzar una reducción del 99,9%, mientras que para la *muestra 3*, cuya concentración inicial de Cr (VI) era 214 mg.L⁻¹, fue necesario un tiempo de 50 minutos para obtener un porcentaje de reducción igual. En la *muestra 1* se obtuvo una concentración final de Cr (VI) de 0,45 mg.L⁻¹ en un tiempo de 33 minutos, lo cual corresponde a un porcentaje de reducción del 99,7%.

Dadas las diversas características de las muestras de residuos de DQO y los resultados obtenidos, se determinó que en un tiempo de reacción entre 50 y 60 minutos se garantiza una concentración final de Cr (VI) inferior a 0,5 mg.L⁻¹ con una dosis de 200 mg.L⁻¹ de glucosa al 50%, bajo agitación constante.

Precipitación de plata (Ag)

Durante la precipitación de Ag, donde se adicionó NaCl, se observó la inmediata formación y agrupación de partículas de gran tamaño. Una vez la mezcla era dispuesta en el cono Imhoff, se visualizaba una rápida precipitación de los sólidos más pesados, quedando en suspensión una gran cantidad de partículas que requerían un tiempo considerable para precipitar. Luego de realizar varias réplicas del ensayo, se determinó que después de 24

In English

Analytical methods: Residue characterisation, taking and preserving samples was done according to the Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). The parameters analysed in this study were pH, heavy metal concentration (Ag, Hg and Cr) and settling solids. Ag and Cr determination was carried out by flame atomic absorption spectrometry and mercury was determined by the cold vapour technique.

Results and Discussion

Cr (VI) to Cr (III) reduction

It was observed during the experiment that 20 and 50 mg.L⁻¹ glucose dosages were not effective for reducing Cr (VI), whereas, a reduction was observed after 20 minutes reaction with 100 mg.L⁻¹ dosage. However, this amount was not enough to accomplish complete reduction to Cr (III). Dosages equal to or higher than 200 mg.L⁻¹ added in time t=0 allowed Cr (VI) concentrations lower than 0.5 mg.L⁻¹ to be obtained (Figure 1), indicating that most of the Cr (VI) became reduced to Cr (III). Dosages higher than 250 mg.L⁻¹ showed a white precipitate due to the excess of organic material added.

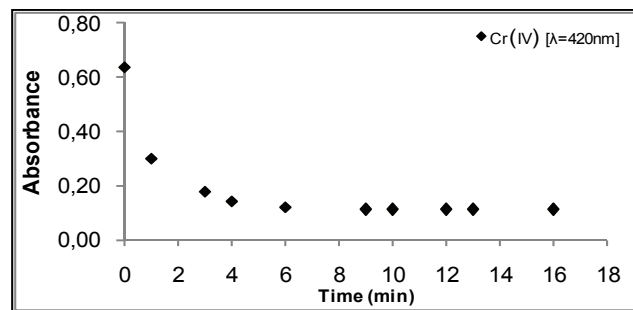


Figure 2. Cr (VI) and Cr (III) reduction

The reaction time in which maximum Cr (VI) reduction was achieved varied and depended on several factors such as the samples' source. In the case of sample 2, whose initial Cr (VI) concentration was 259 mg.L⁻¹, a 25 minute contact time was required to achieve 99.9% reduction, whereas sample 3, whose initial Cr (VI) was 214 mg.L⁻¹, required 50 minutes time to obtain a similar reduction. A final 0.45 mg.L⁻¹ Cr (VI) concentration was obtained for sample 1 in 33 minutes (99.7% reduction).

Due to the variable characteristics of the COD residue samples and the experimental results, it was determined that a 50 to 60 minute reaction time was needed to obtain a final Cr (VI) concentration of less than 0.5 mg.L⁻¹ with a dosage of 200 mg.L⁻¹ of 50% glucose with constant stirring.

Silver precipitation (Ag)

The immediate formation and coalescence of large particles was observed during silver precipitation by adding NaCl. Fast settling of the heavier solids was observed when the mixture was placed in the Imhoff cone, leaving a suspension of fine particles that required a longer time to precipitate. After several replicate experiments, it was observed that phase separation was obtained after 24

En español

horas de precipitación se obtenía una separación de fases en la que el sobrenadante clarificado presentaba una concentración promedio de plata inferior a $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, valor que se encuentra por debajo del límite máximo permisible establecido en el Decreto 1594 de 1984.

Se lograron reducciones del orden del 99,9% con la adición de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl independientemente de las concentraciones iniciales de Ag. En la figura 2 se presentan las concentraciones de Ag resultantes para las muestras analizadas. En esta etapa se generó un promedio de 7 mL de lodo por cada litro de muestra tratada y, debido a sus características corrosivas ($\text{pH} < 1,0$ unidades) fue almacenado en recipientes de vidrio.

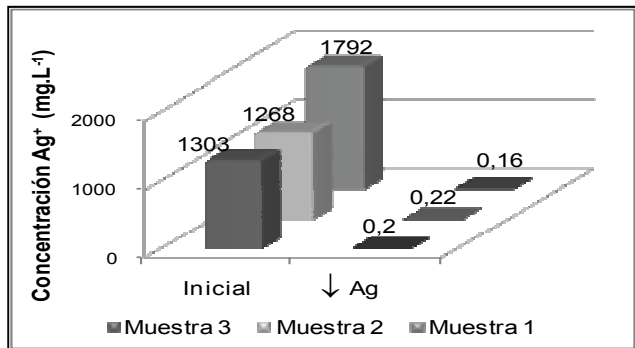


Figura 3. Reducción de plata.

Precipitación de mercurio (Hg)

Con la adición de 10 g FeS por litro de residuo y 24 h de precipitación, en las tres muestras analizadas se alcanzaron concentraciones de Hg inferiores a $0,005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que correspondieron al 99,99% de reducción. Se generaron, en promedio, 15 mL de lodo por cada litro de muestra tratada. En la Figura 3 se muestran las concentraciones de Hg iniciales y finales obtenidas en las muestras analizadas. La adición de FeS aumentó significativamente la concentración de Fe en el sobrenadante; éste, al igual que el lodo, presentaron características ácidas ($\text{pH} < 0,1$ unidades).

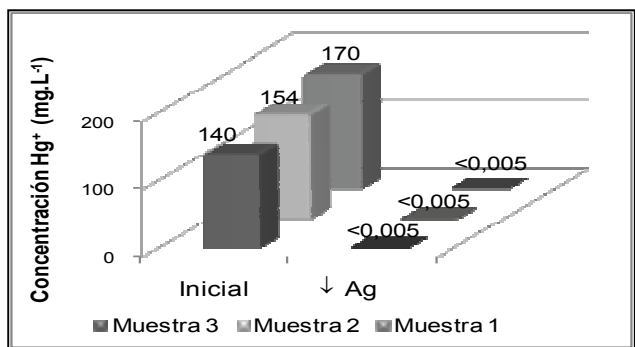


Figura 4. Reducción de mercurio.

Precipitación de cromo (Cr III)

Durante este ensayo se observó que la dificultad para ajustar el pH a $8,5 \pm 0,5$ unidades fue proporcional al aumento de la dilución de la muestra. Para las diluciones 1:2 y 1:3, dosis de NaOH al 50% superior a 270 mL ($135 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) elevaban la temperatura de la muestra por encima de $65 \text{ }^\circ\text{C}$, siendo necesario bajarla a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ para continuar con el ajuste del pH y disminuir los vapores tóxicos que se generan durante esta reacción. Por otro lado, con dosis de

In English

hours of settling and that the supernatant had an average silver concentration of less than $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which was below the maximum allowable limit established by Decree 1594/1984.

Silver reductions of around 99.9% were obtained by adding $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of NaCl independently of initial Ag concentrations. Figure 2 shows the Ag concentrations for the samples analysed here. An average 7 mL of sludge per litre of sample was produced during this step of the process and was then stored in glass recipients due to its corrosive characteristics ($\text{pH} < 1$ units).

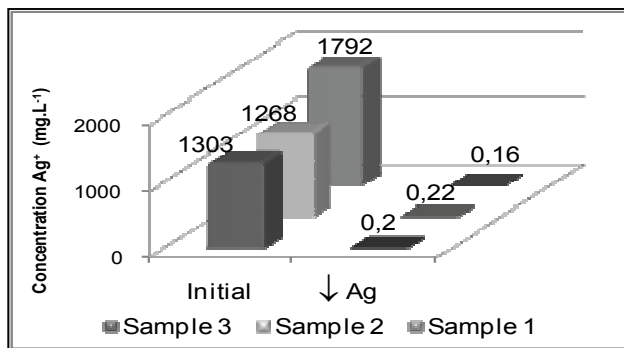


Figure 5. Silver reduction

Mercury precipitation (Hg)

The analysed samples produced Hg concentrations of less than $0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ by adding 10 g FeS per litre of residue and 24 h of precipitation (i.e. 99.99% reduction). Around 15 mL of sludge was generated per litre of treated sample. Figure 3 shows the initial and final mercury concentrations in the analysed samples. FeS addition increased Fe concentration in the upper layer that presented (together with the sludge) acid characteristics ($\text{pH} < 0.1$ units).

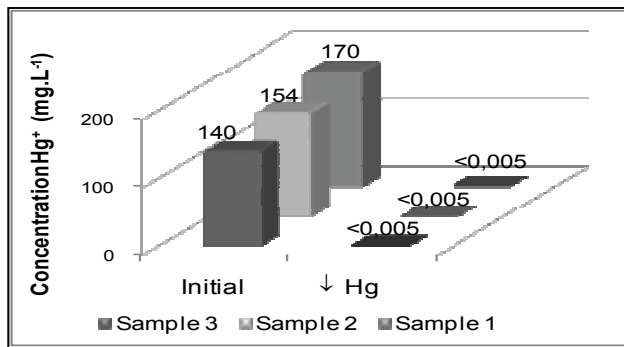


Figure 6. Mercury reduction

Chromium precipitation

Difficulty in adjusting the pH to 8.5 ± 0.5 units proportional to sample dilution increase was observed during this essay. 50% NaOH dosages higher than 270 mL ($135 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) increased sample temperature to over $65 \text{ }^\circ\text{C}$ for dilutions 1:2 and 1:3 and it became necessary to decrease the temperature to $35 \text{ }^\circ\text{C}$ to continue pH adjustment and decrease the formation of toxic vapours produced during the reaction. Alternatively, crystals were formed on the

En español

de NaOH de 135 g.L⁻¹ se formaron cristales sobre el lodo precipitado y una capa blanca en el fondo de los recipientes, indicando que la cantidad de soda cáustica usada era superior a la necesaria teóricamente para formar los hidróxidos de cromo insolubles.

En cada una de las diluciones se observó que, a medida que el pH de la solución se acercaba a 8,5 ± 0,5 unidades, mayor era la agrupación de las partículas (hidróxidos de Cr), mostrando que la solución se estaba acercando al punto de mínima solubilidad. Para obtener un sobrenadante clarificado y un lodo compactado fue necesario un tiempo de precipitación de 24 horas; finalizado este tiempo, la concentración de Cr fue inferior a 0,1 mg.L⁻¹, la cual da cumplimiento a la normatividad colombiana.

Los resultados obtenidos mostraron que la dilución 1:4 era la indicada para precipitar el Cr (III), pues permitió un mejor ajuste del pH con dosis de NaOH entre 139 y 108 g.L⁻¹; la temperatura máxima alcanzada fue de 47,8 °C y el porcentaje de reducción del Cr (III) fue de 99,9%. En el caso del Fe, la reducción fue del 99,3%, con una concentración final promedio de 9,71, 9,86 y 9,45 mg.L⁻¹ para las muestras 1, 2 y 3, respectivamente.

Coprecipitación de Fe y Cr (III) con NaOH y FeCl3

La concentración final de Cr (III) obtenida en el ensayo de jarras después de una hora de precipitación fue menor a 0,1 mg.L⁻¹, indicando que éste es el tiempo requerido para reducir el Cr en un porcentaje superior al 99,9% (Figura 4). Este resultado se encuentra de acuerdo con lo reportado por Villarreal y Mañunga (2008), quienes a través de una marcha analítica de pH con residuos ácidos encontraron que el cromo como hidróxido metálico precipita en una hora en un rango de pH entre 8 y 9 unidades.

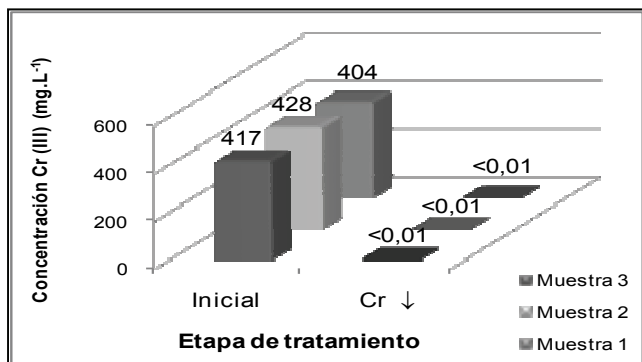


Figura 4. Precipitación de Cr (III).

Teniendo en cuenta que se obtuvo el mismo resultado cuando no fue adicionado cloruro férrico, se infiere que esta sustancia no tiene efecto sobre la precipitación del Cr (III) bajo las condiciones del ensayo. Este resultado señaló que los hidróxidos de hierro (Fe(OH)₃) a pH 8,5 ± 0,5 unidades no precipitan de manera eficiente en el tiempo evaluado, requiriendo un tiempo tan largo como el observado en la prueba anterior (24 h), o mejorando las condiciones de mezcla en menor tiempo (2 h) es posible reducirlo en un 99% (Figura 5), esto es debido a que el Fe como hidróxido metálico alcanza su mínima solubilidad a pH de 4,0 unidades (Márquez, 2004).

El aumento de la concentración de Fe durante la precipitación del Hg, tal como se observa en la figura 5, está relacionado con el reactivo usado para precipitar el Hg, presentándose esta situación como una desventaja de esa etapa, pero que no afecta la calidad

In English

precipitated sludge by adding 135 g.L⁻¹ NaOH dosages producing a white layer in the bottom of the flasks, indicating that the amount of caustic soda was higher than that theoretically required to form the insoluble chromium hydroxides.

It was observed in each dilution that the particles (Cr hydroxides) coalesced more at pH values near to 8.5 ± 0.5 due to the proximity to minimum solubility point. A settling time of 24 h was necessary to obtain a clear supernatant and a compact sludge. After this time, Cr concentration became less than 0.1 mg.L⁻¹, thereby complying with Colombian regulations.

The experimental results showed that a 1:4 dilution was suitable for precipitating Cr (III) because it allowed a better pH adjustment with NaOH dosage ranging from 139 to 108 g.L⁻¹. The maximum temperature was 47.8°C and Cr (III) reduction percentage was 99.9%. Fe reduction was 99.3% with an average final concentration of 9.71, 9.86 and 9.45 mg.L⁻¹ for samples 1, 2 and 3, respectively.

Fe and Cr (III) co-precipitation with NaOH and FeCl3

Final Cr (III) concentration in the jar test after 1 hour of precipitation was less than 0.1 mg.L⁻¹, which indicated that this was the time required to reduce Cr by more than 99.9% (See Figure 4). This result agreed well with the findings reported by Villarreal and Mañunga (2008) who showed that chromium precipitated as a metallic hydroxide at pH values ranging from 8 to 9.

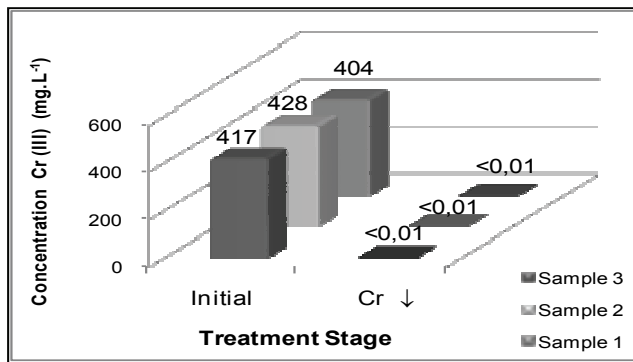


Figure 4. Cr (III) precipitation

Bearing in mind that the same result was obtained with no addition of ferric chloride, it was inferred that this substance had no effect on Cr (III) precipitation in the experimental conditions used here. This result showed that the ferric hydroxides (Fe(OH)₃) at pH 8.5±0.5 did not efficiently precipitate in the assessed time, requiring a time as long as that observed in the previous experiment (24 h) or that it was possible to reduce this to 99% in a shorter time by improving stirring conditions (2 h) (See Figure 5). This could be attributed to the fact that Fe, as a metallic hydroxide, reached its minimum solubility at pH 4 (Márquez, 2004).

The increase in Fe concentration during Hg precipitation (as observed in Figure 5) was related to the reactive used to precipitate Hg. Although it was a disadvantage of this step, it did not affect the

En español

final del efluente, ya que es posible retirar el Fe durante la precipitación del Cr (III). El cloruro férrico en la precipitación del Fe fue efectivo solamente en la muestra 1, con una dosis de 80 mg.L⁻¹ de FeCl₃ al 2%, donde se alcanzaron concentraciones finales de Fe iguales a 4,88 mg.L⁻¹.

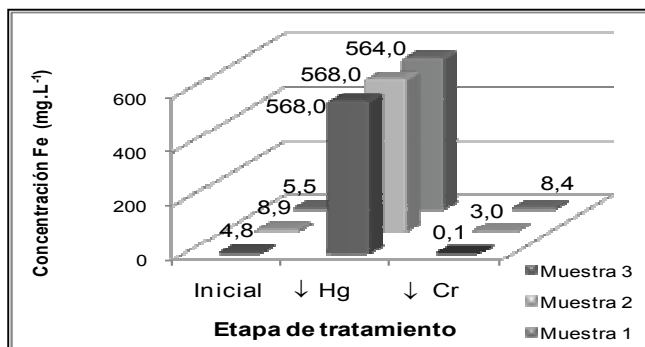


Figura 5. Reducción de Fe.

Subproductos

En cada una de las etapas de precipitación se generaron lodos que conservaron las características del residuo. Los lodos generados durante la precipitación de Ag y Hg presentaron un pH inferior a 2,0 unidades, características tóxicas y corrosivas del residuo de DQO. Los lodos generados durante la precipitación del Cr (III) presentaron un pH entre 8,0 y 9,0 unidades debido a que el residuo se neutralizó con NaOH.

En la tabla 3 se muestra la cantidad de lodo generado en cada etapa de precipitación por litro de residuo de DQO tratado; apreciándose que existe una diferencia importante en el residuo del ensayo de precipitación de Cr, atribuible al hecho de que la procedencia de las muestras tiene efecto en la características del residuo de DQO generado, ya que la reducción del Cr (VI) durante los ensayos de DQO depende de la cantidad de material orgánico oxidable en la muestra.

Tabla 5. Subproductos generados.

Muestra	g Residuo Sólido Generado / L Tratado			
	↓Ag	↓Hg	↓Cr(III)	Total
1	8.4	30.2	140	178.4
2	8.4	30.1	151	189.6
3	8.4	30.1	151	189.6

Por otro lado, se destaca que la alta producción de residuo durante la precipitación del Cr obedece a las concentraciones tan altas de este metal en el residuo inicial.

Conclusiones

La adición de glucosa como material orgánico fácilmente oxidable permitió la reducción del Cr (VI) a valores inferiores a 0,5 mg.L⁻¹ en un tiempo de reacción de 60 minutos. Los iones de Ag y el Hg fueron precipitados hasta obtener en solución concentraciones inferiores a 0,2 y 0,005 mg.L⁻¹, respectivamente. Cada una de las concentraciones obtenidas estuvo por debajo del límite máximo permisible para vertimientos líquidos estipulado en el Decreto 1594 de 1984.

In English

final quality of the effluent since it was possible to remove Fe during Cr (III) precipitation. The ferric chloride in the Fe precipitation was effective only in the sample having a 80 mg.L⁻¹ dosage of FeCl₃ 2% and final Fe concentrations were equal to 4.88 mg.L⁻¹.

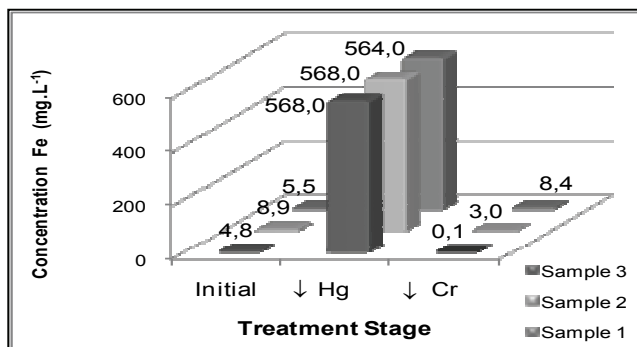


Figure 5. Fe reduction

By-products

Sludge having the residue’s characteristics was produced during each precipitation stage. The sludge generated during Ag and Hg precipitation had pH lower than 2, these being toxic and corrosive characteristics of COD residue. The sludge generated during t Cr (III) precipitation showed a pH ranging from 8 to 9 because the residue had been previously neutralised with NaOH.

Table 3 shows the amount of sludge generated in each precipitation step per litre of treated COD residue. The results indicated that there was an important difference in the residue from the Cr precipitation experiment which could have been attributed to the effect of the source of the samples in the characteristics of the generated COD residue as Cr (VI) reduction during the COD experiments depended on the amount of oxydable organic material in the sample.

Table 6. Generated by-products

Sample	g Generated solid residue / L Treated			
	↓Ag	↓Hg	↓Cr(III)	Total
1	8.4	30.2	140	178.4
2	8.4	30.1	151	189.6
3	8.4	30.1	151	189.6

It was also observed that the high production of residue during Cr precipitation was a consequence of the high concentrations of this metal in the initial residue.

Conclusion

Glucose added as easily oxydable organic material allowed reducing Cr (VI) to less than 0.5 mg.L⁻¹ in a 60 minute reaction time. Ag and Hg ions were precipitated to obtain concentrations less than 0.2 and 0.005 mg.L⁻¹, respectively. Each of the obtained conversions was less than the maximum allowable limit for liquid discharges stipulated in Decree 1594/1984.

En español

La simulación de condiciones de mezcla rápida y lenta durante la precipitación del Cr (III) generó hidróxidos metálicos de Fe y Cr con mejores características de sedimentación, disminuyendo el tiempo de precipitación hasta 1 h, en el cual las concentraciones de Cr Total en el sobrenadante fueron inferiores a 0,1 mg.L⁻¹.

La metodología desarrollada en este estudio para el tratamiento de los residuos de DQO generados en laboratorios ambientales se constituye en una alternativa viable y ambientalmente segura, que le permite a estas instituciones cumplir con la normatividad vigente en cuanto a concentraciones máximas permisibles de metales pesados en vertimiento de residuos líquidos.

La reducción-precipitación selectiva concentra en residuos sólidos los iones presentes en los residuos líquidos de DQO, generando un subproducto que puede ser aprovechado en procesos de recuperación/extracción de Ag, Hg y Cr.

Bibliografía / References

- American Public Health Association (APHA)., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.*, 20th edition, Washington, DC. USA, 2005.
- Balderas, P., Hernández, C., Roa, G., Gómez, R., Barrera, C., Reducción de Cr (VI), utilizando Fructuosa, Glucosa y Sacarosa., Facultad de Química., Universidad Autónoma del Estado de México Paseo Colón, México, 2007.
- Banfalvi, G., Removal of insoluble heavy metal sulfides from water., *Chemosphere*, Vol. 63, 2006, pp.1231–1234.
- Cabrera, L., Martínez, J., Reducción de cadmio y cromo de aguas residuales de acabados metálicos por precipitación química., Instituto de Ingeniería, UNAM, México, 2007.
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial., Decreto 1594., Usos del agua y residuos líquidos, Colombia, 1984.
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial., Decreto 4741 de 2005., Prevención y manejo de los residuos o desechos peligrosos, Colombia, 2005.
- EPA, E-CFR Electronic Code of Federal Regulations, Title 40: Protection of Environment., Part 268—Land Disposal Restrictions., 2008.
- Hendrickson, K. J., Benjamin, M. M., Ferguson J. F., Goebel, L., Removal of Silver and Mercury from Spent COD Test Solutions., *Journal Water Pollution Control Federation.*, Vol. 56, No. 5, 1984, pp. 468-473.

In English

The simulation of fast and slow mixing conditions during Cr (III) precipitation produced Fe and Cr metallic hydroxides having improved sedimentation characteristics, reducing settling time to 1 h with Cr concentrations in the upper layer of less than 0.1 mg.L⁻¹.

The proposed methodology for treating COD residues generated in environmental labs is a feasible and environmentally sound alternative allowing institutions to comply with regulations regarding maximum allowable heavy metal discharge in liquid waste.

Reduction and selective precipitation concentrates the ions present in COD liquid residues into a solid residue; the by-product is a sludge which can be raw material for an Ag, Hg and Cr recovery/extraction process.

- Holm, R. T., *Treatment of Spent Chemical Oxygen Demand Solutions for Safe Disposal.*, WMRC Reports: Waste Management and Research Center, University of Illinois, 1996.
- López, J., Separación de plata, mercurio y cromo de residuos provenientes de los análisis de demanda química de oxígeno DQO., Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia, 2006.
- Márquez, F., *Manejo Seguro de Residuos Peligrosos.*, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile, 2004.
- Soto, E., Lozano, T., Barbarin, J. M., Alcalá, M., Reducción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos., Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, México, 2004.
- Tet Leong, S., Muttamara, S., Laortanakul P., Hung-Ta, L., Assessment of treatment alternatives for laboratory COD wastewater: a practical comparison with emphasis on cost and performance., 2001.
- Villarreal, D. A., Mañunga, T., Tratamiento de residuos líquidos generados en análisis fisicoquímicos de muestras ambientales. Caso: laboratorios del Área Académica de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la Universidad del Valle., BSc Sanitary Engineering thesis, Universidad del Valle, 2008.