



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE
UAEM-UNAM

*RECUPERACIÓN DE PLATA Y MERCURIO MEDIANTE TRATAMIENTO
ELECTROQUÍMICO APLICADO AL RESIDUO PELIGROSO GENERADO
POR LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO.*

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA

MARLENE QUINTANA AGUILAR

DIRIGIDA POR

DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ

DRA. GABRIELA ROA MORALES

M. EN ING. VÍCTOR F. PACHECO SALAZAR

TOLUCA, MÉXICO, SEPTIEMBRE 2019



El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Química Ambiental del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

En el área de **“Calidad Ambiental”**.

En la línea de investigación de **“Prevención, Control y Efectos de la contaminación”**.

Número de registro de protocolo ante la SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN **MACIAS-0218**

Resumen

Como alternativas de prevención a la contaminación la ONU propone disminuir el uso de sustancias peligrosas, recuperar materiales y energía de los desechos, reducir el vertido de contaminantes y promover la integración de la química sostenible ^{1,2}.

Enfocándose en reducir el vertido de contaminantes, uno de los parámetros más utilizado a nivel mundial para el control de calidad de un efluente vertido, es el análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) midiendo el oxígeno consumido durante la oxidación de materia orgánica asociándolo al grado de contaminación ³⁻⁵.

En México la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2017 reporta el análisis de la DQO como un parámetro de referencia para determinar la calidad química en el agua, utilizada en análisis de aguas con concentración menor a 1,000 mg/L de cloruros ⁶.

Sin embargo, aunque es uno de los parámetros más utilizados, los residuos del análisis de la DQO son un material peligroso debido a que contienen reactivos de $K_2Cr_2O_7^{2-}$, Ag_2SO_4 , $HgSO_4$ y H_2SO_4 con concentraciones mayores a los límites máximos permisibles establecidos en la normatividad mexicana NOM-052-SEMARNAT-2015 de prevención y control de la contaminación del agua, suelo y aire en México.

La presente investigación, tiene la finalidad de reducir la toxicidad del cromo y recuperar Ag-Hg a partir del residuo del análisis de la DQO, minimizando los riesgos ambientales y de salud que el mercurio, el cromo y la plata pueden causar ⁷⁻⁹.

ÍNDICE

Resumen	3
Marco Teórico	7
1.1 Importancia de la contaminación del agua.	7
Análisis de aguas residuales en México.	8
Manejo de contaminantes generados por análisis y técnicas de laboratorio.	8
Análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	9
Toxicidad del residuo generado por el análisis de la DQO	10
1.2 Toxicidad del dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7^{2-}$	10
1.3 Toxicidad del sulfato mercuríco $HgSO_4$	10
1.4 Toxicidad del sulfato de plata Ag_2SO_4	10
Método de oxidación por dicromato	11
1.5 Reacción durante la digestión	11
1.6 Costo de reactivos utilizados para oxidación por dicromato	11
Diferentes métodos para realizar el análisis de la DQO	13
Cantidad de residuos generados como ejemplo del problema	14
Gestión de residuos	14
Residuos peligrosos	14
Manejo integral de residuos peligrosos	15
1.7 Minimización en la fuente	15
1.8 Recuperación y Reciclaje	16
1.9 Disposición final	16
Química verde y residuos peligrosos	16
¿Qué es la química verde?	17
Perspectivas ambientales de la química verde	17
Tratamiento de aguas residuales	18
Tratamientos para recuperación de plata y mercurio	19
Tratamientos electroquímicos para recuperación de plata y mercurio.	19
Electroless o tratamiento de cementación metálica.	20
Factores que intervienen en Electroless	21
Justificación	24

Hipótesis	25
Objetivos	25
1.10 Objetivo general	25
1.11 Objetivos específicos	25
Material y Métodos	27
2.1 Reactivos utilizados.	29
Resultados y Discusión	33
Artículo enviado	33
Conclusiones	47
Anexos	49
BIBLIOGRAFÍA	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales contaminantes de aguas residuales	7
Tabla 2. Determinaciones analíticas representativas para agua residual municipal.	8
Tabla 3. Costo de reactivos utilizados para oxidación por dicromato	12
Tabla 4. Técnicas para determinar la oxidación de materia orgánica en muestras de agua	13
Tabla 5. Recuperación de plata y mercurio	19

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Perspectivas de la química verde	17
--	----

A decorative horizontal scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The text "Capítulo 1" is centered within the scroll. A thin blue horizontal line is positioned below the text.

Capítulo 1

A decorative horizontal scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The text "Marco teórico" is centered within the scroll.

Marco teórico

1.1 Importancia de la contaminación del agua.

El agua es un compuesto, formado por la combinación de un volumen de oxígeno y dos de hidrógeno, de fórmula química H₂O y es importante en el planeta porque el 75% de la masa terrestre es agua ^{10,11}.

Su importancia desde el punto de vista ambiental reside en que es indispensable para el sostenimiento de los ecosistemas y la salud¹². Sin embargo, diariamente desechamos en aguas residuales sustancias tóxicas que van a lagos, ríos y aguas subterráneas, tomando en cuenta que casi totalidad de los procesos artificiales o industriales, tienen lugar entre sustancias disueltas ¹³.

Existen diferentes riesgos ambientales, generados por la contaminación y el tipo de contaminantes que contengan las aguas residuales, en la tabla 1, se mencionan algunos contaminantes presentes en aguas residuales y los posibles riesgos de contaminación que pueden desarrollar.

Tabla 1. Riesgos de contaminación por contaminantes presentes en aguas residuales

Contaminantes	Riesgo de contaminación potencial para
Sólidos en suspensión	Desarrollar depósitos de fango y de condiciones anaerobias.
Materia orgánica biodegradable	Agotar el oxígeno y desarrollar condiciones putrefactas, exceso de proteínas, carbohidratos, grasas animales, la materia orgánica biodegradable.
Patógenos	Transmitir enfermedades contagiosas
Nutrientes	Favorecer el crecimiento de una vida acuática no deseada. .Nitrógeno, Fósforo y Carbono.
Metales pesados	Causar daños de salud, son bio-acumulables y es necesario eliminarlos si se pretende reutilizar el agua residual en actividades comerciales e industriales.

2,11,14,15

Concluyendo que, si se descargan estos contaminantes contenidos en las aguas residuales, afectan la salud y los ecosistemas, por estas razones es importante aplicar análisis de aguas residuales y conocer la calidad de efluentes vertidos.

Análisis de aguas residuales en México.

Para monitorear la calidad de efluentes vertidos y controlar procesos de tratamiento de aguas residuales, existen diferentes indicadores utilizados por laboratorios para evaluación de la calidad del agua^{12,16-18}. En la tabla 2, se muestran los parámetros utilizados para medir el grado de contaminación en muestras de efluentes municipales.

Tabla 2. Indicadores para evaluar la calidad del agua en México.

Indicador	Unidades	Buena calidad	Aceptable	Contaminada
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L	10-20	21-40	41-200
Carbono Orgánico Total (COT)	mg/L	<15	15-53	>53
Sólidos Suspendidos totales (SST)	mg/L	20-75	76-150	151-400
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	mg/L	3-6	7-30	31-120
Coliformes fecales (CF)	NMP/100mL	100-200	201-1400	1401-10000

Se puede analizar que existen variados parámetros para evaluar el grado de contaminación y el parámetro más utilizado a nivel mundial para calidad química del agua, es el análisis de la DQO utilizado en aguas con concentración menor a 1,000 mg/L de cloruros¹⁹

A pesar de ser el parámetro más utilizado el análisis de la DQO al igual que muchas otras técnicas de laboratorio genera un residuo final. Este residuo contiene $K_2Cr_2O_7$ ²⁻, Ag_2SO_4 , $HgSO_4$ y H_2SO_4 en concentraciones contaminantes de acuerdo a la normatividad mexicana NOM-052-SEMARNAT-2015, generando un material peligroso que requiere tratamiento para minimizar riesgos ambientales y de salud.

Manejo de contaminantes generados por análisis y técnicas de laboratorio.

Los tratamientos químicos frecuentemente utilizan reactivos que en la mayoría de los casos son peligrosos para la salud y el ambiente, es recomendable tener las hojas de seguridad que proporcionan información útil sobre su manejo al convertirse en desecho^{20,21}. Es de particular importancia utilizar equipo de protección, envasar, etiquetar, almacenar y transportar las sustancias, los agentes biológicos o residuos dotados de alguna característica peligrosa para evitar fugas, derrames o accidentes por reacción, explosión, incendio o liberación de nubes tóxicas^{22,23}.

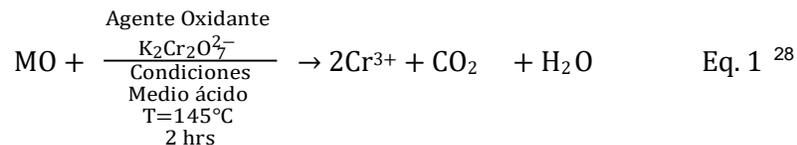
Una recomendación fundamental es eliminar el vertimiento de materiales peligrosos, utilizando otras formas sustentables de manejo y disposición final, para evitar el riesgo en cuerpos de abastecimiento de agua para la población, en los que se emplea para la irrigación de los cultivos agrícolas, en aquellos donde se extraen peces y otros organismos acuáticos para el consumo humano o animal^{18,24,25}.

El enfoque preventivo para minimizar los riesgos asociados al manejo y disposición final de contaminantes generados por técnicas de laboratorio, deberá aplicarse desde la fase de selección de los reactivos que se emplearán, usando aquellos de menor peligrosidad^{15,26,27}.

Análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), representa una medida de la materia orgánica e inorgánica presente en agua residual, esto se expresa en la ecuación 1²⁸.

La materia orgánica, es oxidada a bióxido de carbono y agua.



Considerando que, en laboratorios de calidad de agua, se implementan técnicas estandarizadas a nivel internacional, es indispensable realizar análisis químicos para el tratamiento, cargas y descargas de agua.

El análisis de la DQO puede ser empleado para estimar la eficiencia de un tratamiento de aguas residuales²⁹, mediante este parámetro se realiza un monitoreo y se puede dar un seguimiento en línea de la calidad del agua residual del tratamiento³⁰, tomando una muestra del influente en la entrada al tratamiento o al iniciar el tratamiento DQO_{Inf} y una muestra en el efluente a la salida o después del tratamiento DQO_{Efl} , para saber si el tratamiento es el adecuado y conocer el porcentaje de eficiencia de depuración en el agua de salida, se utiliza la ecuación.

Para calcular el % de remoción es necesario calcular la DQOremovida, ésta se calcula de la siguiente manera.

$$\% \text{ remoción} = \frac{\text{DQO (Removida)}}{\text{DQO (influyente)}} \times 100^{30}$$

Se hablará de toxicidad, debido a que el residuo peligroso generado de dicha prueba, reporta concentraciones de 3270 mg/L de plata, y 7520 mg/L de mercurio y 1530 mg/L de cromo³¹, no se puede eliminar al drenaje, considerando los límites recomendados a nivel internacional por la Organización Mundial de la Salud, OMS; de 0.002 mg/L de plata y 0.025 mg/L de mercurio y 0.1 mg/L de cromo³¹.

Toxicidad del residuo generado por el análisis de la DQO

1.2 Toxicidad del dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7^{2-}$

Funciona como agente oxidante en el análisis de la DQO, muestra color naranja intenso. Es un oxidante fuerte ($E_o = +1.33$). En contacto con algunas sustancias orgánicas puede provocar incendios ³². Así mismo es sal del ácido di crómico, es oxidante, tiene alta solubilidad y movilidad en los suelos y los acuíferos, además de ser considerado muy tóxico para los humanos y los ecosistemas. Es un contaminante frecuente en aguas residuales industriales, tiene propiedades carcinogénicas y muta génicas su concentración máxima en agua potable ha sido regulada en muchos países a 0.05 mg/L, además, causa estrés oxidativo, daño al ADN y perturbación de la expresión genética de las especies asociadas ^{12,33-35}.

1.3 Toxicidad del sulfato mercúrico $HgSO_4$

Sirve para precipitar algunos iones inorgánicos en el análisis de la DQO. Es un químico que no entra en el ciclo del agua, por lo que la incorporación del mercurio a las cadenas tróficas por esta vía, es insignificante. Las especies inorgánicas dentro de las cadenas tróficas están constituidas por el óxido de mercurio (II) HgO y dos especies iónicas, el catión mercúrico Hg^{2+} y el mercurioso Hg_2^{2+} ; mientras que hay tres especies orgánicas, el dimetil mercurio $(CH_3)_2Hg$, el metil mercurio CH_3Hg^+ y el fenil mercurio $C_6H_5Hg^+$ también, la toxicología del mercurio es diferente, según su especie química ^{23,33,36,37}.

1.4 Toxicidad del sulfato de plata Ag_2SO_4

Produce daños corrosivos en el tracto gastrointestinal, dolor abdominal, diarrea, vómitos, shock, convulsiones, y muerte, irritación respiratoria por la exposición aguda por inhalación de plata o de compuestos de plata. Soluciones de nitrato de plata son muy irritantes para la piel, membranas, mucosas y ojos. La plata es un metal que se libera al medio ambiente de diversas fuentes industriales ^{33,34,38}.

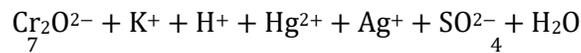
Fundamentando la especial toxicidad, es importante mejorar el manejo integral de este residuo, además existen diferentes metodologías para realizar el análisis de la DQO, el método que se utiliza en los residuos aplicados en esta investigación es el método de oxidación por dicromato de potasio y a continuación se explican los reactivos y reacciones químicas que ocurren en los residuos.

Método de oxidación por dicromato

Para la determinación del análisis de la DQO, existen diferentes métodos, los métodos más usados, son el de la oxidación por dicromato en 1985 de APHA o el "método rápido" en 1967 de Jeris, donde utilizan los siguientes reactivos³⁹.

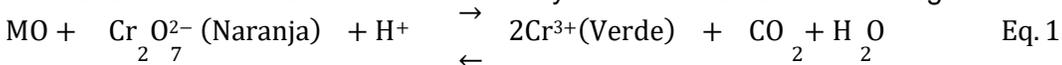
- Dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7^{2-}$ agente oxidante.
- Sulfato de plata Ag_2SO_4 catalizador de la reacción.
- Sulfato mercúrico $HgSO_4$ sirve para precipitar algunos iones inorgánicos e intervención de cloruros.
- Ácido sulfúrico concentrado H_2SO_4 medio donde se realiza la reacción.

En un tubo nuevo de DQO antes de ser utilizado

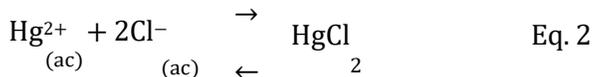


1.5 Reacción durante la digestión

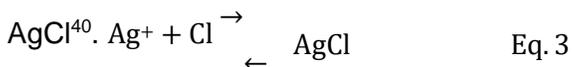
En un tubo de DQO, después de ser utilizado agregando la materia orgánica (MO) del agua residual, se tendrá una reacción de reducción a Cr^{3+} y oxidación de la materia orgánica en H_2O y CO_2 desprendido ⁴⁰.



La plata $2Ag^+$ actúa como catalizador para oxidar la materia orgánica más resistente. Se añade $HgSO_4$ para que el mercurio Hg^{2+} se combine con los cloruros Cl^- en el medio para formar $HgCl_2$ y la plata funcione como catalizador esencial para oxidar la materia orgánica como alcoholes y ácidos de cadena larga ⁴⁰.



El mercurio evita que los cloruros en el agua residual, interfieran porque los cloruros pueden ser oxidados por el dicromato o pueden reaccionar con plata, formando un precipitado de



1.6 Costo de reactivos utilizados para oxidación por dicromato

La concentración de los tres metales cromo, plata y mercurio cambian tanto para los residuos fotométricos como para los volumétricos, esto se debe a que las muestras pueden provenir de agua naturales,

subterráneas o superficiales, industriales y domésticas. Se reporta que si existe mayor cantidad de materia orgánica y sustancias reducibles en las muestras de agua a analizar, mayor será la cantidad de sustancias precipitadas en los residuos ^{30,41}.

Tabla 3. Costo de reactivos

REACTIVOS	CAPACIDAD	COSTO (M/N)
H ₂ SO ₄ Fermont ACS / 97%	2.5 L	\$791
K ₂ Cr ₂ O ₇ Reasol ACS / 98%	500 g	\$1,232
Ag ₂ SO ₄ Fermont ACS 98.4%	500 g	\$21,932
HgSO ₄ Fermont ACS 98.1%	500 g	\$8,570
Agua desionizada Fermont	20 L	\$380
HNO ₃ Fermont, ACS 70%	2.5 L	\$1,183
Aceite mineral Nujol Fluka	6 mL	\$132
Polvo de grafito Alfa Aesar 99.9%	113g	\$180
Sumatoria total		\$34,400

(Comercializador de productos químicos, mayo 2019).

Diferentes métodos para realizar el análisis de la DQO

La Tabla 3 muestra los diferentes métodos planteados para este análisis.

Tabla 3. Técnicas para determinar la oxidación de materia orgánica en muestras de agua

Técnica	Definición	Características
Valor de permanganato (VP)	Es la cantidad de oxígeno utilizada por una muestra en una solución de permanganato de potasio y ácido sulfúrico diluido a 27°C	El tiempo normal de reacción es de 4 horas. Sólo se obtiene la oxidación parcial del 50%. Los compuestos inorgánicos que contribuyen al VP incluyen sulfuros, tiosulfatos y tiocianatos, y resultarán una interferencia.
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Es la cantidad de oxígeno consumido por una muestra de agua residual empleando como oxidante dicromato de potasio, temperatura y ácido sulfúrico.	Oxida casi todas las sustancias orgánicas en su totalidad, con la excepción de ciertos compuestos aromáticos, como la piridina, el benceno o el tolueno. La relación DBO/DQO constituye una guía para una proporción de las materias orgánicas presentes y que son biodegradables. Está sujeta a la interferencia por los cloruros, que se deben primero precipitar con sulfato mercúrico.
Carbono Orgánico Total (COT)	Es la medición del anhídrido carbónico producido por la oxidación de cualquier materia carbonácea presente, es detectada por un analizador infrarrojo.	Se inyectan micro litros de muestra en un tubo que contiene un catalizador y que se mantiene a 900° C. El carbono inorgánico, como los carbonatos, se pueden eliminar antes de la oxidación o medirlos por separado utilizando un catalizador ácido a 150° C.

6,42

Cantidad de residuos generados como ejemplo del problema

El número de ensayos puede variar dependiendo de la época del año y de los requerimientos de sus usuarios.

En una refresquera aplican alrededor de 30 ensayos de la DQO semana, generando 225 mL de residuos a la semana y por tanto 900 mL al mes ³³.

En una planta tratadora de agua residual, realizan alrededor de 250 ensayos de la DQO al mes, generando 1875 mL de residuos al mes, lo cual es demasiado, pues deben ser tratados porque son tóxicos ³³.

En un laboratorio de investigación de aguas residuales, fueron realizados entre 2013 y 2014 alrededor de 280 ensayos de la DQO a la semana, generando 2100 mL de residuos a la semana y 8.4 L al mes, que son entregados a una empresa externa para ser tratados, lo cual genera más gastos ³³.

Gestión de residuos

En México, de manera general, los residuos se clasifican en sólidos urbanos (RSU), de competencia Municipal; residuos peligrosos (RP), de competencia Federal y residuos de manejo especial (RME), de competencia Estatal, además los residuos peligrosos y de manejo especial deben sujetarse a un plan de manejo para minimizar su generación y maximizar la valorización de este tipo de residuos ^{14,20,37}.

Residuos peligrosos

De acuerdo con el Artículo 7º de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, los residuos peligrosos son de competencia de la federación. Asimismo, la NOM-052-SEMARNAT-2005 establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, incluyendo aquellos que contienen mercurio. Se incluye un listado de diversos residuos con mercurio los que se clasifican como residuos peligrosos. Por otra parte el criterio de toxicidad de sustancias en el extracto PECT (cuyo proceso se establece en la NOM-053-SEMARNAT-1993) es de 0.2 mg/L para mercurio ^{20,37,43,44}.

Los residuos peligrosos, son residuos que por sus características infecciosas, combustibles, inflamables, explosivas, radiactivas, volátiles, corrosivas, reactivas o tóxicas pueden causar daño a la salud humana o al medio ambiente. Así mismo, se consideran residuos peligrosos los envases, empaques y embalajes que hayan estado en contacto con ellos ⁴⁵.

Respecto al manejo integral de los residuos, el artículo 54 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, establece que se debe evitar la mezcla de residuos con otros materiales o residuos evitando reacciones adversas a la salud, al ambiente o los recursos naturales. Además el artículo 67 establece que se encuentra prohibido el confinamiento de residuos líquidos o semisólidos sin que hayan sido sometidos a tratamiento para eliminar la humedad, neutralizarlos o estabilizarlos y lograr su solidificación ^{37,44}.

Manejo integral de residuos peligrosos

El marco legal de residuos peligrosos en México, es muy importante, porque la gestión y manejo integral de residuos químicos a nivel internacional regula mediante leyes que los lugares que generan residuos peligrosos consideren la disposición final, transporte y manejo, etiquetado o clasificación, tratamiento, almacenamiento, reciclaje, recuperación, reutilización, y prevención, para disminuir la peligrosidad de los residuos ^{5,40}.

Ante la imperiosa necesidad de iniciar medidas que, a corto, mediano y largo plazos, solucionen y prevengan el impacto de los residuos peligrosos sobre el entorno ecológico, se han generado diversas estrategias de solución ^{14,46,47}

- 1.- Minimización en la fuente
- 2.- Recuperación y Reciclaje
- 3.- Tratamiento
- 4.- Disposición final

1.7 Minimización en la fuente

Las medidas adoptadas para minimizar o disminuir los residuos peligrosos comprenden las siguientes acciones

A. Modificación de procesos

La innovación tecnológica ha repercutido en la creación de procesos productivos más eficientes, capaces de economizar energía y de aprovechar mejor las materias primas, así como de disminuir la generación de residuos peligrosos, reduciendo con ello los costos de manufactura. Ejemplos de modificaciones pueden ser, pequeños cambios en los métodos de operación, como temperatura, presión, sustitución de materias primas o cambios mayores, como instalación de nuevos procesos o nuevas maquinarias ^{14,46}.

B. Sustitución de productos

Mediante esta opción se busca reemplazar productos peligrosos por otros que aporten sus mismos servicios y cuyo manejo a lo largo de su ciclo de vida sea más seguro y respetuoso del ambiente. Tal es lo ocurrido al sustituir los bifenilos policlorados en los transformadores eléctricos por otros tipos de agentes dieléctricos como ciertos aceites minerales o por aire (Muñoz, 2012; Shaw, 2011).

C. Segregación en la fuente

Consiste en prevenir la contaminación de grandes volúmenes de residuos industriales no peligrosos con otros que sí lo sean, además del manejo y la disposición adecuada de estos últimos. Estos métodos proporcionan beneficios importantes a las empresas, al disminuir las cantidades de residuos peligrosos y reducir los costos de su manejo (Muñoz, 2012; Shaw, 2011).

1.8 Recuperación y Reciclaje

Se trata de opciones que, en general, no requieren de inversiones por parte de los generadores de residuos peligrosos, ya que son operaciones rentables en las que se emplean materiales de fácil separación y purificación. Se distinguen tres tipos de opciones

- Reciclaje en la propia planta
- Recuperación comercial fuera de la planta
- Intercambio de materiales ²⁰.

1.9 Disposición final

los residuos son tratados para su eliminación y aquellos residuos que no pueden ser desactivados, ni verter por descarga, ni se pueden recuperar deben ser entregados a una empresa autorizada para la eliminación segura y correcta de estos residuos, los laboratorios de calidad de aguas, pagan a una empresa autorizada para que se encargue de la disposición final, además es importante considerar un buen manejo y almacenamiento del residuo (Arce-Velázquez et al., 2009).

Química verde y residuos peligrosos

El concepto de química verde está asociado con la prevención de contaminación ambiental mediante el diseño de procesos y productos químicos que no posean propiedades dañinas al medio ambiente³³.

¿Qué es la química verde?

La misión de la química verde según The Green Chemistry Institute está definida como “promover el desarrollo y uso de tecnologías químicas innovadoras que reduzcan o eliminen el uso o generación de sustancias dañinas en el diseño, manufactura y uso de productos químicos” (Green Chemistry Institute ACS, s.f.) Los objetivos de la química verde han sido definidos de manera más específica como lo es “el establecimiento de los principios para la síntesis y aplicación de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminen materiales que sean dañinos al medio ambiente” ^{33,48}.

Perspectivas ambientales de la química verde

Algunos autores, coinciden en la importancia de minimizar la cantidad de residuos y disminuir sus impactos, aplicando la química verde para lo que se pueden considerar las propuestas de sustitución de productos tóxicos utilizados por otros que cumplan la misma función y sean más amigables al ambiente y reducir número de fugas o derrames ^{20,30,32,40,47,49,50}.

En la figura se describen las perspectivas de la química verde, relacionadas con el cuidado de los recursos ambientales, sociales y económicos, de tal manera que los principios de la química verde desde la perspectiva ambiental también muestran disminución de costos y daños sociales ⁴⁸.



Figura 1. Perspectivas de la química verde

Es importante mejorar la calidad del agua minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, debido a esto, las metas internacionales de carácter ambiental en la agenda 2030 buscan alternativas para reducir el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentar el reciclado, la reutilización ¹ por lo que a continuación se mencionan las características de los tratamientos utilizados en aguas residuales y para recuperación metálica.

Tratamiento de aguas residuales

- Un pre tratamiento, es un proceso en el que usando rejillas y cribas se separan restos voluminosos como palos, telas, plásticos, rocas, entre otros. El tratamiento primario, hace sedimentar los materiales suspendidos usando tratamientos físicos o físico-químicos. En algunos casos almacenan aguas residuales un tiempo en grandes tanques o, en el caso de los tratamientos primarios mejorados, añadiendo al agua contenida en estos grandes tanques, sustancias químicas quelantes que hacen más rápida y eficaz la sedimentación. También se incluyen en estos tratamientos la neutralización del pH y la eliminación de materiales volátiles. Las operaciones que incluye son el desaceitado y desengrase, la sedimentación primaria, la filtración y neutralización ^{24,50,51}.
- Tratamiento secundario. - Elimina las partículas coloidales y similares. Puede incluir procesos biológicos y químicos. El proceso secundario más habitual es un proceso biológico en el que se facilita que bacterias aerobias digieran la materia orgánica que llevan las aguas ⁵².
- Tratamientos avanzados o terciarios.- Consisten en procesos físicos y químicos especiales con los que se consigue limpiar las aguas de fósforo, nitrógeno, minerales, metales pesados, virus, compuestos orgánicos no biodegradables, etc. ^{24,50,51}. Las descargas de agua industrial de servicios o comercios, deben de cumplir con una serie de parámetros de acuerdo a la normatividad del lugar donde se realice ésta, los más comunes se presentan en la tabla 2 ².

El análisis de la DQO, es muy utilizado para evaluar procesos fisicoquímicos en tratamiento de aguas residuales^{53,54}, sin embargo genera un residuo peligroso ³³. A continuación, se abordarán técnicas para recuperación de plata y mercurio, considerando los antecedentes de la naturaleza de los reactivos, su impacto ambiental y económico antes mencionado en los apartados 6,7 y 8.

Tratamientos para recuperación de plata y mercurio

La recuperación de estos metales en estudios anteriores plantea métodos de precipitación química, electrólisis, sustitución o desplazamiento metálico, intercambio iónico, deposición y adsorción. En la Tabla 1, se identificó que las técnicas propuestas de recuperación utilizan reactivos adicionales ^{30,32,40,47}.

Tabla 5. Recuperación de plata y mercurio

Autores	Reactivos adicionales
Saran, Silveira, Matinato, & Duda, 2015	NaCl, NaOH y sacarosa.
Mañunga, Gutiérrez, Victoria, & Díaz, 2010	glucosa, NaOH, NaCl y FeS
Agudelo A., 2010	NaCl y NaOH
Dallago, Luccio, Golunski y Batistella, 2008	Cl, S, NaOH, NH ₄ y OH
López-Galán 2006	Zinc, NaCl, H ₂ S, Ca(OH) ₂ y FeS
Silva Martínez, Paschoalato y Méndez, 2005	NaCl, Zinc y NaOH

Constructo del autor, 2018.

Para disminuir el uso de reactivos adicionales, existe la alternativa de utilizar tratamientos electroquímicos, mediante los cuales se tiene la ventaja de no generar residuos y realizar un depósito metálico selectivo.

Tratamientos electroquímicos para recuperación de plata y mercurio.

Estudios previos de tratamientos electroquímicos, han estudiado las condiciones de potencial y corriente donde se lleva a cabo el depósito selectivo de plata ⁵⁵, además existen estudios de recuperación de plata ⁵⁶, donde utilizan electrodos de carbón vítreo, titanio y acero inoxidable. Por otro lado, investigaciones, que han abordado la separación de plata, comprueban que soluciones como ácido nítrico, cianuro y amoníaco, son buenos agentes para disolver la plata contenida en los desechos sólidos ^{57,58}.

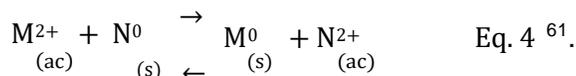
La separación de metales, mediante la aplicación de un campo eléctrico, involucra la instalación de electrodos y la aplicación de una corriente o que exista un gradiente de potencial a través de éstos, durante cierto tiempo, actuando como agente limpiador ^{4,52}.

En los procesos electroquímicos se emplea la transferencia de electrones, mediante reacciones de óxido - reducción. En ellas, una especie química aumenta su estado de oxidación mientras que la otra especie disminuye su estado de oxidación. Cuando se pierden electrones, la sustancia se oxida y cuando gana electrones, se reduce ^{57,58}. Las reacciones de óxido-reducción o “redox” tienen un papel importante en el tratamiento de residuos que contienen metales, sulfuros, cianuros, cromo, fenoles y plaguicidas. La liberación descontrolada de iones metálicos representa una amenaza al medio ambiente, una alternativa para la eliminación de éstos es la cementación^{59,60}.

Electroless o tratamiento de cementación metálica.

En este tratamiento, es una reacción redox entre un sustrato de metal, M_1 , y los iones de un metal más noble, M_2 que es un metal con un potencial estándar más positivo, el cual necesita ser eliminado de la solución), debido a una reacción termodinámica espontánea ⁶¹.

En general, un proceso de cementación puede describirse con la siguiente ecuación



De esta forma, N es el metal de *sacrificio* y M es el metal *cementado*, que se quiere eliminar o recuperar.

Además de la naturaleza espontánea de este proceso, existen otras ventajas como facilidad de control y la posible recuperación de metales valiosos ⁶¹. Algunos ejemplos de aplicaciones del proceso de cementación incluyen ⁶¹.

- Eliminación de iones metálicos de efluentes acuosos.
- Pasos de purificación en operaciones metalúrgicas con galvanoplastia.
- Recuperación de metales.

Los procesos industriales de depósito electrolítico de metales se clasifican en tres grupos principales, cada uno de los cuales exige requisitos diferentes según sean las condiciones físicas del producto catódico. Por ejemplo, en galvanostegia, (el arte de recubrir, por Electrólisis, un metal con una delgadísima capa de otro de mejor calidad y aspecto) se necesita un depósito de cristales finos, de gran tenacidad y adherencia, brillantes o de fácil pulimento⁶¹.

En el refinado y en la obtención electrolítica bastan depósitos de granos gruesos, ásperos pero adherentes. Estos depósitos han de ser de gran pureza y resistencia suficiente, con la finalidad de poder resistir la manipulación habitual antes de ser fundidos o moldeados para su elaboración subsiguiente. En la producción de polvos metálicos en pilas electrolíticas, se necesita poder asegurar el tamaño deseado de los granos, aunque se exige, también, nula o escasa adherencia al cátodo. La distribución de la corriente se realiza por la forma de los ánodos, por acción mecánica o por dispositivos de posición, por electrodos múltiples y por otros procedimientos mecánicos. ^{61,62}.

Las características del metal depositado en el cátodo pueden diferir mucho según sean las condiciones del electrolito, sobre todo en lo que concierne a los iones existentes. Cuando se deposita plata de una solución de AgNO_3 , forma cristales grandes. ⁶¹.

La naturaleza del electrolito, pH de la solución, concentración de los iones metálicos, la densidad de la corriente, la temperatura del electrolito, la sencillez o complejidad del ión metálico así como la presencia de agentes modificadores o de adición influyen en la recuperación ^{61,63}

Factores que intervienen en Electroless

1. Temperatura

Los aumentos de temperatura hacen crecer la conductividad del electrolito, así como las velocidades de difusión, la disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo, estimula el crecimiento de los cristales más que la formación de nuevos núcleos. El descenso de la resistividad del electrolito al subir la temperatura, da por resultado un descenso de la concentración de corriente en los puntos salientes del cátodo, de modo que sus irregularidades se desarrollan con menor rapidez que a temperaturas bajas ^{61,63}

2. Densidad de la corriente

El aumento de la densidad de corriente de la celda es un aumento de la intensidad de corriente por unidad de superficie del electrodo, y eleva su capacidad de producción y disminuye el capital invertido en las instalaciones, el espacio ocupado por unidad de producción y los intereses devengados por el capital circulante. Si se continúa aumentando la densidad de corriente, aumentan la tensión de la celda y las pérdidas por contacto, al paso que disminuye el rendimiento energético⁶³.

(Dimeska, Murray, Ralph, & Wallace, 2006).

3. Conductividad

Para muchos baños se agregan sales, ácidos o bases para que disminuya la resistencia del electrolito. Con ello disminuye la caída de la tensión en el propio electrolito para la misma densidad de corriente. Pero es imposible variar la conductividad de una solución, sin alterar algunas de sus otras propiedades, como la concentración de iones del metal ⁶³.

4. Concentración de iones metálicos

La concentración de iones del metal, en un electrolito, queda afectada por la concentración molar de las sales, por su grado de ionización que a su vez dependerá de dicha concentración molar, por la temperatura, por la presencia o ausencia de iones comunes, o de elementos constitutivos del baño que puedan originar iones complejos (los cuales, por su parte, originan iones de metal por procesos no primarios, sino secundarios). La adición de iones comunes cambia las concentraciones del metal, sobre todo en las soluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales que puedan añadirse. La formación de iones estables complejos reduce la concentración de iones del metal. Las concentraciones molares muy bajas suministran depósitos en polvo, incluso con pequeños valores de la densidad de corriente ⁶¹.

5. pH de la solución

El pH de un electrolito que precipita en un metal, influye en la naturaleza y aspecto del depósito, así como en el rendimiento de corriente. En los procesos de obtención electrolítica, a medida que el electrolito va siendo agotado de metal, aumenta el pH; de modo que el depósito se produce para un amplio margen de condiciones. La disminución del pH, esto es, el aumento de acidez, favorece la conductividad y aumenta la polarización del depósito. Con ello, queda evitada la precipitación de sales básicas, pero se favorece el desprendimiento de hidrógeno ⁶¹.

A decorative scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled, showing a white interior with a blue horizontal line near the bottom. The text "Capítulo 2" is centered in a dark blue serif font.

Capítulo 2

A decorative scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled, showing a white interior with a blue horizontal line near the bottom. The text "Justificación Hipótesis y Objetivos" is centered in a dark blue serif font.

Justificación Hipótesis y Objetivos

Justificación

En los laboratorios de Industria e Investigación, se utilizan gran cantidad de productos químicos que generan residuos con sustancias peligrosas para la salud y los ecosistemas, donde resaltamos la DQO. La DQO es el análisis más utilizado en los laboratorios de tratamiento de aguas y puede generar 3.5L de residuos peligrosos durante 4 semanas; aunque la cantidad de residuo puede variar dependiendo de la época del año y de los requerimientos del laboratorio, representan peligro ambiental, costos y pérdida de reactivos³³.

Con el amplio uso de la DQO en la determinación de calidad del agua los residuos de DQO deberían tener un tratamiento como parte de la responsabilidad ambiental, previniendo riesgos de contaminación en suelo y agua de consumo o riego de cultivos ^{10,15,23,65}. Los laboratorios pagan a una empresa externa por el tratamiento, traslado y disposición final a una empresa de residuos peligrosos^{20,45}, sin embargo implica costos adicionales, de tal manera con este proyecto se disminuyen los materiales peligrosos y la importancia radica en que se aprovecha la plata y el mercurio y mediante la gestión de los residuos se disminuye la toxicidad, además se representa un ahorro de reactivos.

En la actualidad la técnica de la DQO tiene un amplio uso en descargas domésticas, descargas industriales y tratamientos de aguas residuales. Por otra parte, disminuir la toxicidad en la gestión de los residuos peligrosos corresponde con las metas descritas en acuerdos internacionales con la Organización Mundial de la Salud OMS y el Banco Interamericano de Desarrollo BID; aunado a ello, la recuperación de materiales y sus propuestas de reutilización tienen un panorama positivo en el desarrollo económico mundial visualizado para el 2030 (OMS, SEMARNAT, BID, 2015).

Considerando la necesidad de prevenir riesgos ambientales y de salud, es importante mejorar el manejo del residuo peligroso y minimizar los riesgos ambientales que el mercurio, el cromo y la plata pueden causar por su toxicidad ^{8,9,41}.

Los resultados e información obtenida en el desarrollo de este proyecto son de gran importancia para reflexionar el aprovechamiento de plata y mercurio contenidos en el residuo químico peligroso, conociendo los beneficios ambientales y económicos al recuperar reactivos valiosos.

En la búsqueda de favorecer la conservación y protección de las fuentes de aguas superficiales, se espera que el procedimiento resultante pueda ser tomado en cuenta por otros laboratorios interesados en recuperar reactivos a partir de residuos tóxicos.

Hipótesis

Los tratamientos electroquímicos con electrodos de cobre promoverán de manera eficiente la recuperación de plata y mercurio que se encuentran disueltos en el residuo generado por la Demanda Química de Oxígeno, minimizando de esta manera los problemas ambientales derivados de la naturaleza química del residuo.

Objetivos

1.10 Objetivo general

Evaluar la recuperación de plata y mercurio disueltos en el residuo de la DQO, mediante procesos de Electroless y Electrólisis, comparando el tiempo de ambos tratamientos.

1.11 Objetivos específicos

1. Aplicar tratamiento Electroless empleando placas de Cu.
2. Aplicar tratamiento Electrólisis con ánodo de Ti y cátodo de Cu.
3. Establecer cual proceso es más rápido.
4. Determinar mediante SEM y análisis elemental EDS los depósitos recuperados para identificar la presencia de Ag y Hg.
5. Evaluar eficiencia de recuperación del proceso más rápido.

A decorative scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled, showing the text "Capítulo 3" in a dark blue serif font. A thin blue horizontal line is positioned below the text.

Capítulo 3

A decorative scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled, showing the text "Material y Métodos" in a dark blue serif font. A thin blue horizontal line is positioned below the text.

Material y Métodos

La presente investigación, se va a realizar con la metodología correspondiente a 8 etapas descritas en la figura 2 y con los materiales descritos en la tabla 6.

Figura 2. Diagrama de bloques de la metodología aplicada

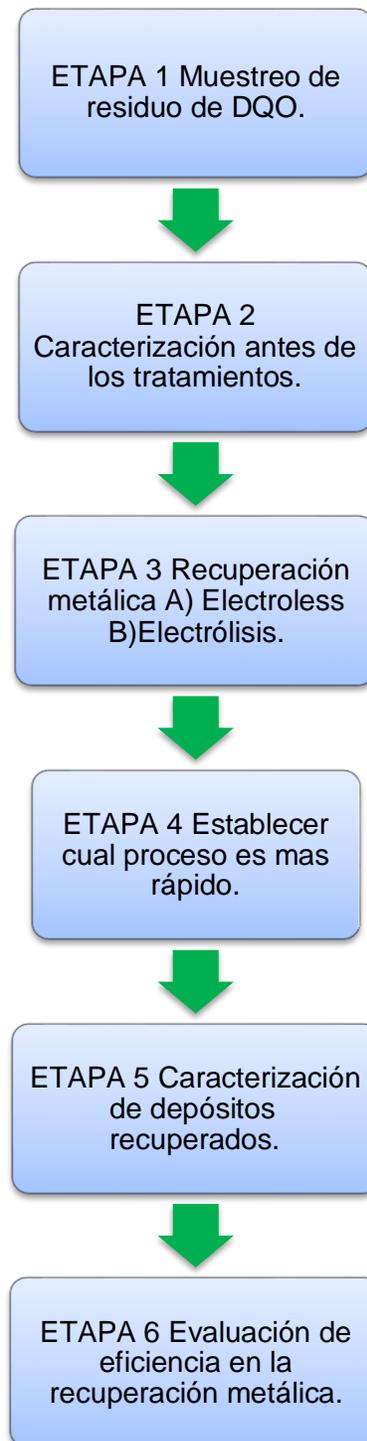


Tabla 6. Reactivos material y equipo

REACTIVOS	MATERIAL	APARATOS
H ₂ SO ₄ (Fermont, 96.08%)	Micro pipeta 100 a 1000 µL	Espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer, Lamda 25)
K ₂ Cr ₂ O ₇ (Reasol, 99.95%)	Matraz aforado 10mL y 100 mL	Balanza analítica (Explorer pro OHAUS)
Ag ₂ SO ₄ (Fermont, 98.4%)	Celdas de cuarzo	Potenciostato (Epsilon Basi Cell Stand)
HgSO ₄ (Fermont, 98.4%)	Espátula	Potenciostato-Galvanostato (AutolabPGSTAT12/30/302)
CrCl ₃ (H ₂ O) ₆ (Labessa)	Frascos ámbar de 250 mL y 4L	Multímetro
Agua destilada	Frascos de vidrio de 1L	Fuente de poder
Agua desionizada	Tubos de vidrio con tapa	XPS
HNO ₃ (Fermont, 70.0%)	Celda para Potenciostato	SEM
Aceite de Nujol (Fluka)	Electrodos de grafito	Microscopio óptico
Grafito polvo (AlfaAesar 99.9%)	Vaso de 200 mL	Estufa de cultivo (Riossa E33D)
	Electrodo de plata/cloruro plata	
	Electrodo de pasta de carbono	
	Parrilla de agitación	
	Agitador magnético	
	Cables de corriente	
	Gradilla	
	Probeta graduada 100mL	

Colocar en tubos de digestión individuales:

0.5 ± 0.01 mL de dicromato de potasio

0.2 ± 0.01 mL de disolución de sulfato de mercurio (II)

2.5 ± 0.01 mL de sulfato de plata

2 ± 0.01 mL de muestra.

Para 2L de solución de plata = 24 g de Ag₂SO₄ :

$$(24 \text{ g de Ag}_2\text{SO}_4) \left(\frac{1 \text{ mol Ag}_2\text{SO}_4}{311.8 \text{ g de Ag}_2\text{SO}_4} \right) \left(\frac{2 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol Ag}_2\text{SO}_4} \right) \left(\frac{107.9 \text{ g de Ag}}{1 \text{ mol Ag}} \right) = 16.6 \text{ g Ag en 2000 mL}$$

M= 311.799g/mol (masa molar) ma= 107.86 g/mol (masa atómica)

Para 200 mL de solución de plata = 80 g de HgSO₄ :

$$(80 \text{ g de HgSO}_4) \left(\frac{1 \text{ mol HgSO}_4}{296.65 \text{ g de HgSO}_4} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Hg}}{1 \text{ mol HgSO}_4} \right) \left(\frac{200.6 \text{ g de Hg}}{1 \text{ mol Hg}} \right) = 54.1 \text{ g Hg en 200mL}$$

M= 296.6526g/mol (masa molar) ma= 200.59 g/mol (masa atómica)

Para cromo (rango alto 200-1000mg/l) 1 L de solución = 29.418 g de K₂Cr₂O₇:

$$(29.418 \text{ g de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \left(\frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{294.19 \text{ g de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \right) \left(\frac{2 \text{ mol Cr}}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \right) \left(\frac{52 \text{ g de Cr}}{1 \text{ mol Cr}} \right) = 10.4 \text{ g Cr en 1000 mL}$$

M= 294.185g/mol (masa molar) ma= 51.9961 g/mol (masa atómica)

2.1 Reactivos utilizados.

Se utilizó agua desionizada para preparar las soluciones estándar. Los reactivos fueron grado analítico, considerando las siguientes características, $K_2Cr_2O_7$ (Reasol ACS 98 %), Ag_2SO_4 (Fermont ACS 98.4%), $HgSO_4$ (Fermont ACS 98.1 %), H_2SO_4 (Fermont ACS 97 %), $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. (Labessa 98%)

2.2. Solución muestra.

En este estudio, se utilizó el residuo del análisis de la DQO obtenido de residuos de laboratorios especializados en tratamientos de aguas residuales. Mediante un registro mensual de residuos generados en cada laboratorio durante un año, se cuantificó que aproximadamente se generan cada mes 3.5 L de residuo conteniendo un 68% de Hg(II), 6% de Cr(VI) y 26% de Ag(I). La muestra se almacenó en frascos color ámbar que se agitaron antes de iniciar para asegurar muestras uniformes.

2.3. Reactores para recuperación de plata y mercurio

Los experimentos se realizaron por triplicado con volumen de 100 mL en todos los experimentos. Electroless en la fig. 1 tiene una lámina de Cu electrolítico 99.9 % de 5 cm por 3 cm con 0.1 cm de grueso, sumergida 3.3 cm. Por otra parte, Electrólisis en la fig. 2 aplica cátodo de Cu electrolítico 99.9 % con ánodo de Ti y las mismas dimensiones que los electrodos de Electroless sumergidos 3.3 cm con una distancia de 2 cm entre electrodos.

La temperatura de los sistemas fue a temperatura ambiente de $22^\circ C \pm 0.2^\circ C$ con $pH < 1$. El Cu y Ti se limpiaron antes de su uso con lija y HNO_3 al 10% y enjuagados agua des ionizada, posteriormente se secaron con un paño limpio y fueron pesados antes y después del tratamiento.

2.3.1. Reactor de Electrólisis.

Reactor tipo batch cilíndrico abierto probando corriente con rango de 1A 2A y 3A para encontrar la adecuada (GW Modelo GPS-3030D) correspondientes a densidad de corriente de 4.7, 9.4 y 14.2 mA/dm².

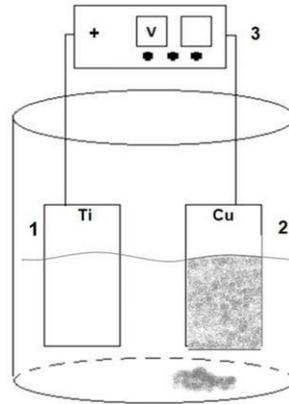


Figura 1 Reactor para Electrólisis. 1) Ánodo de Ti 2) Cátodo de Cu con superficie de contacto de 21.06 cm². 3) fuente de poder y 250 rpm.

2.3.2. Reactor de Electroless

Reactor tipo batch cilíndrico abierto, tiene una placa de Cu en contacto directo con el material peligroso.

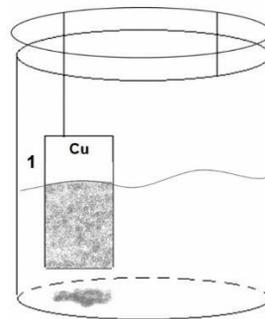
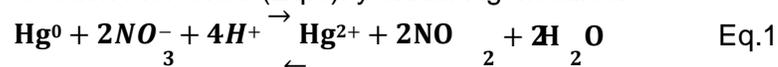


Figura 2 Esquema del reactor para Electroless. 1) Placa de Cu electrolítico 99.9 % con superficie de contacto de 21.06 cm² y se aplicó agitación de 250 rpm.

2.4. Caracterización de los depósitos de Electroless y Electrólisis

El polvo del depósito obtenido en cada proceso, fue analizado para comparar diferencias entre los procesos con Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDS con equipo JEOL JSM-6510LV acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía EDS marca oxford, con resolución de 137 eV. y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para deducir los estados de oxidación con equipo JEOL JPS-9200.

Antes de la caracterización, se identificó mediante voltamperogramas la presencia de Ag y Hg, solubilizado los depósitos en 5 mL de HNO₃ concentrado caliente para oxidar iones recuperados de Hg metálico y obtener el catión mercuríco (Eq.1). y oxidar Ag metálica.



La plata se oxida a catión plata Ag⁺ (Eq.2).



A continuación, se llevan a sequedad y finalmente fueron suspendidos en matraz volumétrico de 10 mL con H₂SO₄ a concentración 0.01M. Para continuar con la caracterización.

Para comparar el tiempo de tratamiento de Electroless y Electrólisis, se pesaron los electrodos antes de iniciar y cada 10 minutos, además cada 10 minutos se tomaba muestra del depósito registrando el peso seco, además de observar cambios mediante videos y fotografías.

2.5 Caracterización de Electrólisis al inicio y al final del proceso.

Los cambios en la solución se analizan mediante voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría de redisolución anódica (ASV) utilizando un potenciostato Epsilon Basi Cell Stand con un arreglo de tres electrodos: electrodo auxiliar de grafito, electrodo referencia de Ag/AgCl, Electrodo de Pasta de Carbono (EPC) de trabajo. El electrodo EPC se preparó mezclando en proporciones iguales de aceite mineral nujol (Fluka) y polvo de grafito grado monocristalino (Alfa Aesar 99.9%). Las soluciones estándar de todos los experimentos contienen 1x10⁻⁴M.

También se analizaron las soluciones con espectrofotometría UV-Visible utilizando PerkinElmer, modelo Lambda 25 con celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.



Capítulo 4



Resultados y Discusión

Artículo enviado

La siguiente carta de envío muestra la información de la revista a la cual fue enviado el artículo

marlene quintana aguilar:

Gracias por enviarnos su manuscrito "RECUPERACIÓN DE PLATA Y MERCURIO EN RESIDUOS Y ELIMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE" a Revista Internacional de Contaminación Ambiental. Gracias al sistema de gestión de revistas online que usamos podrá seguir su progreso a través del proceso editorial

Marlene Quintana-Aguilar, Patricia Balderas Hernández, Gabriela Roa Morales, Víctor Francisco Pacheco Salazar, Carlos Eduardo Barrera-Díaz, Guadalupe Macedo Miranda

Si tiene cualquier pregunta no dude en contactar con nosotros/as. Gracias por tener en cuenta esta revista para difundir su trabajo.

Claudio M. Amescua Garcia
Revista Internacional de Contaminación Ambiental

Revista Internacional de Contaminación Ambiental
<http://www.revistascca.unam.mx/rica>

Recuperación de plata y mercurio en residuos y eliminación de cromo hexavalente.

Marlene Quintana Aguilar¹, Patricia Balderas Hernández¹, Gabriela Roa Morales¹, Víctor F. Pacheco Salazar.²

RESUMEN

Los residuos compuestos de mercurio y cromo son peligrosos para la salud y los ecosistemas. Esta investigación colabora removiendo metales como una alternativa preventiva de contaminación y mejoramiento en el manejo de residuos.

Se presenta una evaluación de Electroless y Electrólisis para recuperar Ag y Hg a partir de residuos. Estos residuos se generan durante la determinación de la DQO que tiene 68 % de Hg²⁺, 6 % de Cr hexavalente y además 26 % de Ag⁺.

En los dos tratamientos los metales se depositaron sobre una superficie de Cu 99.9 % a temperatura ambiente de 22°C ± 0.2 °C, pH < 1 y 250 rpm. El proceso de Electroless dura 240 minutos, observando que Electrólisis es 42 % más rápido y su eficiencia está relacionada con la presencia de corriente.

El proceso de Electrólisis utiliza 3A y 1.5 V recuperando 95 % de Ag y 84 % de Hg. En cuanto al depósito, la SEM-EDS sugiere una morfología típica de partículas de Ag y Hg de 1µm a 6µm. La caracterización del depósito y la solución se muestra mediante las técnicas de voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría de redisolución anódica (ASV), espectrometría UV-Vis, microscopía SEM-EDS y espectroscopia XPS. El tratamiento de Electrólisis es más práctico, no requiere catalizador, no genera lodos, no emplea reactivo s para modificar pH y funciona para tratamiento a líquidos con mercurio, cromo y plata.

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM Carretera Toluca Atlacomulco Km 14.5 C.P. 50200. Toluca, Estado de México. Marlene Quintana Aguilar e-mail: quintana-aguilar@hotmail.com

²Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química, Paseo Colón Residencial Colón C.P. 50120. Toluca, Estado de México.

INTRODUCCIÓN

Los materiales peligrosos afectan la salud de los ecosistemas por ejemplo el mercurio es tóxico, bioacumulable, provoca daños neuronales, afectaciones de sistema inmunológico, metabólico y es un disruptor endocrino capaz de interferir en el equilibrio hormonal^{66,67}. Los principales usos del mercurio en el mundo son en minería, fabricación de cloro e instrumentos de medición^{23,68}.

La plata es un metal nocivo para microorganismos e invertebrados acuáticos, a pesar de su baja toxicidad para los seres humanos, además en el suelo las nanopartículas de plata reducen la actividad enzimática^{56,69} sus principales usos en el mundo son medicamentos, electrónica, joyería y celdas solares^{24,66}.

El cromo también es un metal tóxico y el cromo hexavalente es el más peligrosos para la salud pudiendo causar asma, cáncer, daños en aparato digestivo y alteración del sistema inmune^{12,70}. Los principales usos del cromo en el mundo son cromado, curtido de cuero e industria de cementos, se puede encontrar en cuerpos de agua debido a la contaminación por los vertidos de aguas residuales, vertidos mineros y depósitos emitidos a la atmosfera¹².

Los riesgos de contaminación asociados a materiales peligrosos son un problema ambiental de interés mundial, que proyecta un peligro significativo para los ecosistemas^{12,23,71,72} por ejemplo los derrames de mercurio y otros metales pesados tales como cromo y plomo generados en industrias^{12,43,71,73}. Debido a esta problemática parte de la responsabilidad ambiental de las empresas, es disminuir el riesgo de contaminación aplicando tratamientos antes de descargar materiales contaminantes a las alcantarillas^{18,34,74}.

El monitoreo de contaminantes permite prevenir riesgos ambientales y de salud³⁴ de tal manera que los análisis químicos son básicos en el monitoreo ambiental y de descargas industriales. Sin embargo, existen varias técnicas analíticas que por su naturaleza química también pueden causar riesgos ambientales, de seguridad y salud, por estas razones es importante prevenir y proponer soluciones^{49,69,72,75}.

A causa de problemáticas ambientales, sociales y económicas la prevención de contaminación se considera un compromiso colectivo y una responsabilidad ambiental para cuidar los recursos naturales^{1,23,76}. Como medidas de prevención, la ONU propone disminuir el uso de sustancias peligrosas, recuperar materiales y energía de los desechos, reducir el vertido de contaminantes y promover la integración de la química sostenible^{1,2}.

Enfocándose en reducir el vertido de contaminantes, uno de los parámetros más utilizado a nivel mundial para el control de calidad de un efluente vertido, es el análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) midiendo el oxígeno consumido durante la oxidación de materia orgánica asociado al grado de contaminación³⁻⁵.

En México la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2017 reporta el análisis de la DQO como un parámetro de referencia para determinar la calidad química en el agua utilizada en análisis de aguas con concentración menores a 1,000 mg/L de cloruros ⁶.

Después de determinar la calidad del agua utilizando análisis de la DQO queda un material peligroso que es el residuo del análisis de la DQO con reactivos de HgSO_4 , Ag_2SO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ^{28,77,78} este residuo pueden ser un riesgo potencial de contaminación ^{69,72,73} con posibilidad de derrames debido a que este material peligroso es acumulado y almacenado hasta juntar cientos de litros antes de ser desechado para pagar a una empresa externa su transporte, tratamiento y disposición final ²³.

El residuo de la DQO requiere un tratamiento para remover sus metales contaminantes ³³ los métodos como absorción, adsorción, lixiviación o filtración pueden funcionar para remover materiales inorgánicos disueltos ^{26,35,79-81}.

El uso de la técnica de precipitación química es muy utilizada por su fácil operación y selectividad, sin embargo utilizan solventes y otros reactivos adicionales para extraer y además igual que otras técnicas puede generar lodos residuales ⁸²⁻⁸⁴. En estudios anteriores se realiza precipitación de Ag(I) con sal NaCl formando cloruro de plata AgCl y adicionando amoníaco líquido NH_4OH para reducir a Ag^0 o adicionando H_2SO_4 para obtener Ag_2SO_4 ^{85,86}, para el Cr(VI) se reduce químicamente, adicionando glucosa, sulfato de sodio, azufre o hierro para formar Cr(III) y se precipita como hidróxido metálico con sosa NaOH creando reacción exotérmica y gases tóxicos ³⁰.

Estudios anteriores informan la recuperación de plata a partir de radiografías ⁸⁷, minería ⁸⁸, material de fotografía ⁵⁶ o jales de minas ⁸⁹ y recuperación de mercurio a partir de amalgamas dentales ⁸⁵, dispositivos electrónicos ⁹⁰ o residuos en laboratorios ^{12,19,30,40,45,47,91}.

Los procesos electroquímicos han demostrado transformar compuestos tóxicos y recuperar metales puros ^{45,50,92}, siguiendo la misma idea se han utilizado otros tratamientos para reducir metales, fito-remediación, ozonización, fotoquímico etc. todos permiten recuperar metales pero tienen deficiencias como ajustar el pH con reactivos adicionales, el costo operativo y costo de reactivos ^{50,93,94}.

Este trabajo con lo anteriormente expuesto evalúa 2 tratamientos Electroless y Electrólisis durante la recuperación de Ag y Hg buscando el proceso más práctico, más rápido y evitando no generar lodos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Recuperación con Electroless

Se produce un potencial galvánico, que permite reacción entre los metales, considerando como referencia la escala de predicción de reacción como se observa en la fig. 3.

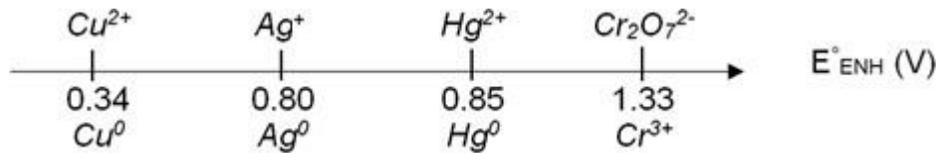
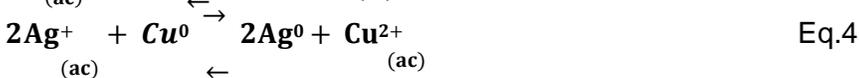
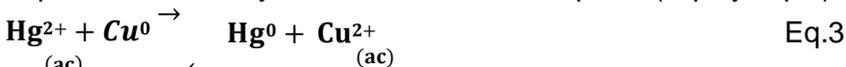


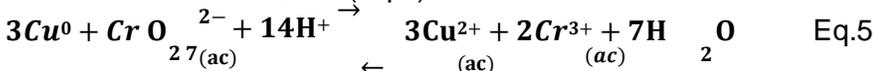
Figura 3 Escala de predicción de reacciones para diferentes iones, en función del potencial (E° de ENH) (Chang, 2002).

Ocurren reacciones simultáneas, se observa una reacción más rápida durante 40 minutos posteriormente continúa depositándose más lento fig. 7. Los resultados de voltamperometría sugieren que Ag^+ , Hg^{2+} en la solución del residuo son reducidos a Ag^0 y Hg^0 y el análisis SEM-EDS del polvo depositado indica Ag^0 y Hg^0 como amalgama. En la solución los resultados de UV-Vis muestran que $Cr_2O_7^{2-}$ después del tratamiento es reducido a Cr(III). Se recuperan 0.966 g de amalgama en $t=240$ minutos.

Por lo tanto, se reporta que Ag^+ , Hg^{2+} , son reducidos y se depositan en forma metálica posteriormente el depósito es filtrado y secado obteniendo un polvo (Eq.3 y Eq.4.)



La reacción con el $Cr_2O_7^{2-}$ (Eq.5)



Se evalúa que Electroless permite la recuperación de Ag^0 y Hg^0 , evita el consumo de electricidad y no genera lodos, sin embargo, aunque no requiere corriente, el tiempo de tratamiento es muy prolongado.

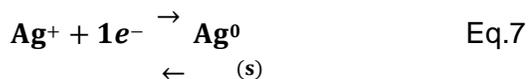
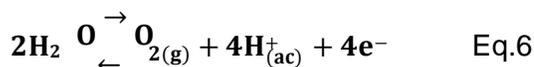
Debido a que Electroless dura 4 horas, una alternativa es aplicar corriente para un tratamiento más rápido. A continuación, se presentan los resultados de Electrólisis.

3.2. Recuperación con Electrólisis.

Se observó que las condiciones más favorables son 3A correspondiente a una densidad de corriente de 14.2 mA/dm² con superficie de contacto de 21.06 cm² y 1.5 V. Ocurren reacciones simultáneas, depositándose sobre el cátodo de Cu donde se observa una reacción más rápida durante 40 minutos posteriormente continúa depositándose más lento hasta obtener una recuperación de 1.311 g de amalgama en t= 102 minutos (6120 seg), como se observa en la fig. 7.

Los resultados de voltamperometría sugieren que Ag⁺, Hg²⁺ en la solución del residuo son reducidos a Ag⁰ y Hg⁰ y el análisis SEM-EDS del polvo depositado indica Ag⁰ y Hg⁰ como amalgama. En la solución los resultados de UV-Vis muestran que Cr₂O₇²⁻ es reducido a Cr trivalente.

En el ánodo de Ti se observa el desprendimiento de oxígeno por la oxidación del agua (Eq.6) y en la superficie del cátodo se observa un depósito metálico (Eq.7, Eq.8).



Se evalúa que Electrólisis permite la recuperación de Ag⁰ y Hg⁰, no genera lodos y el consumo de electricidad para el tratamiento de 100 mL cuesta \$ 0.0153 para 102 minutos (1.7h) de tratamiento con 3A y 1.5V.

Considerando que el costo de electricidad para industrias en México es \$2.00 por kWh reportado para Agosto 2019 (Comisión Federal de Electricidad de CFE). Analizando lo anterior con \$1 se podrían aplicar 65 repeticiones para un volumen de 6.5 L. El costo se calcula con la fórmula: (consumo kWh) * (costo kWh).

A continuación, se muestra la comparación de los 2 tratamientos durante la recuperación de Ag y Hg comparando las características del depósito y el tiempo de tratamiento.

3.3. Comparación de los depósitos de Electroless y Electrólisis

A continuación, se analiza la caracterización del depósito, el cual fue filtrado y secado y es un polvo brillante gris oscuro analizado mediante XPS y SEM-EDS.

Los análisis SEM-EDS muestran formas irregulares para los dos tratamientos, y diferencias en la fusión de partículas asociado al tipo de tratamiento fig. 4 Durante Electroless se considera que aunque existe agitación las partículas crecen lentamente fusionadas en relación al tiempo largo y la saturación de la placa de Cu. Durante Electrólisis hay partículas más separadas porque hay crecimiento rápido y con la agitación y el peso se observa que éstos depósitos llegan a desprenderse, dejando espacios libres en la superficie del electrodo para seguir reaccionando y recuperar mayor cantidad de amalgama.

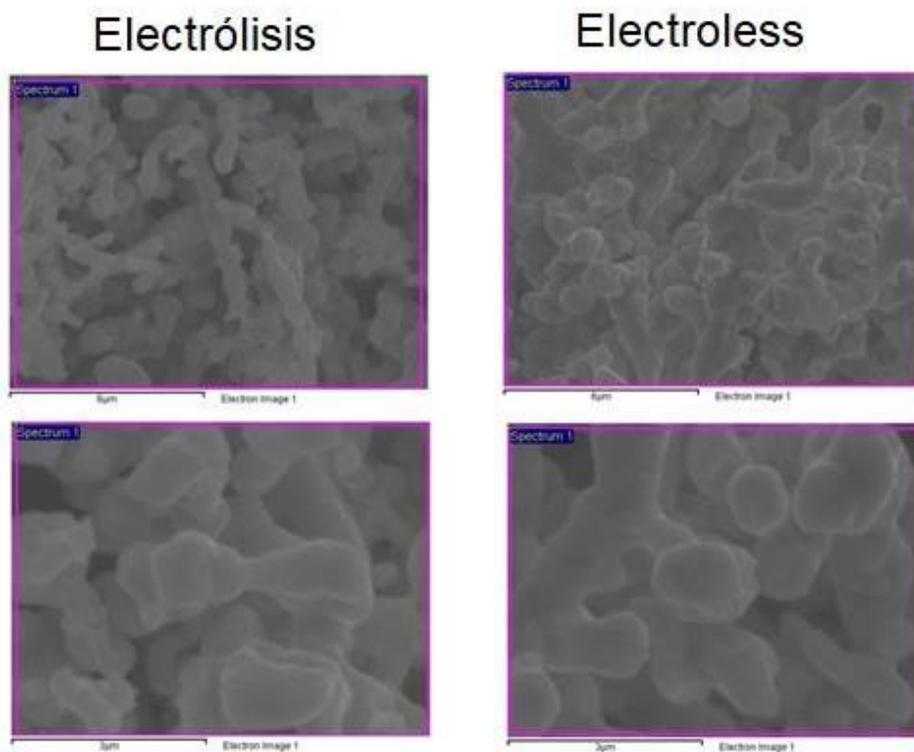


Figura 4 Micrografías SEM de material recuperado al termino de Electrólisis (izquierdo) Electroless (derecho).

Las micrografías muestran una morfología típica de amalgama de forma irregular con partículas de 1 μm a 6 μm en su mayoría compuestas por racimos fusionados y aglomerados dando una textura suave fig. 4.

Las señales de análisis elemental de los dos tratamientos, indican la presencia de Ag y Hg, en la fig. 5 se muestran los resultados de Electroless para resaltar que, aunque es un tratamiento que dura 4 horas, es posible recuperar los metales sin corriente.

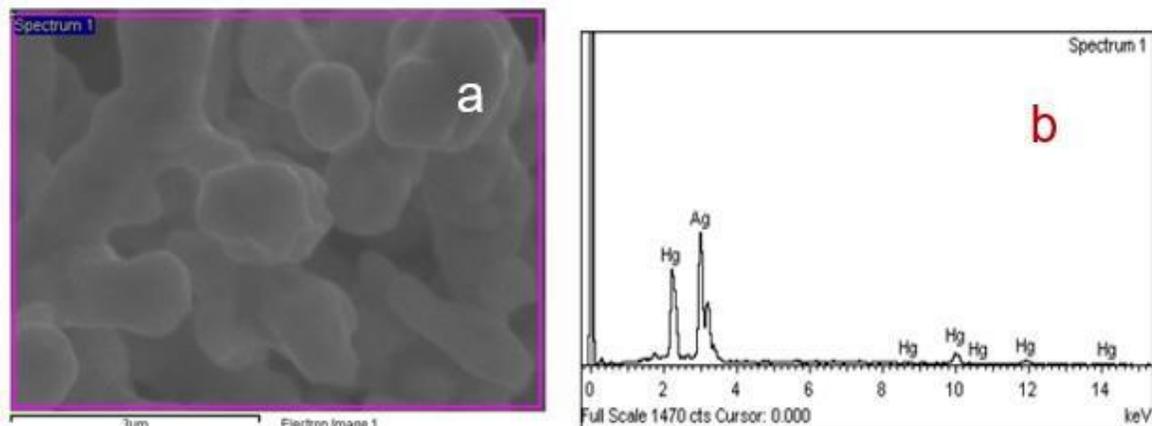


Figura 5 Micrografía SEM y espectros EDX de metales formados en placa de cobre durante tratamiento Electroless (a) SEM y (b) EDX de plata y mercurio (Ampliación 10,000 × para la imagen).

Con espectroscopia (XPS) se registraron diferentes valores: 99 eV asociado al orbital $Hg4f_{7/2}$, 367 eV y 373 eV asociados a $Ag3d_{5/2}$ y $Ag3d_{3/2}$ respectivamente, estos resultados indican que en el depósito existe reducción metálica de Hg y Ag. En la fig. 6 se reportan resultados del valor 367.48 eV que se asocia a los orbitales $Ag3d_{5/2}$ correspondiente al estado metálico de Ag.

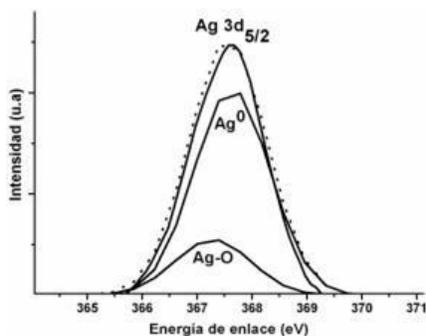


Figura 6 Espectros XPS se observa plata metálica en $Ag3d_{5/2}$

A continuación, se reporta una comparación del tiempo de tratamiento de los procesos, en los dos tratamientos el Cu generó un depósito de manera espontánea debido al simple contacto de los reactivos, sin embargo, son interesantes las diferencias respecto al tiempo.

Se observa que en la fig. 7, existe un comportamiento parecido de los dos tratamientos en función del tiempo, como comparación se observó un rendimiento menor en Electroless, porque la corriente aplicada aumenta el intercambio de electrones y aumenta el crecimiento del depósito.

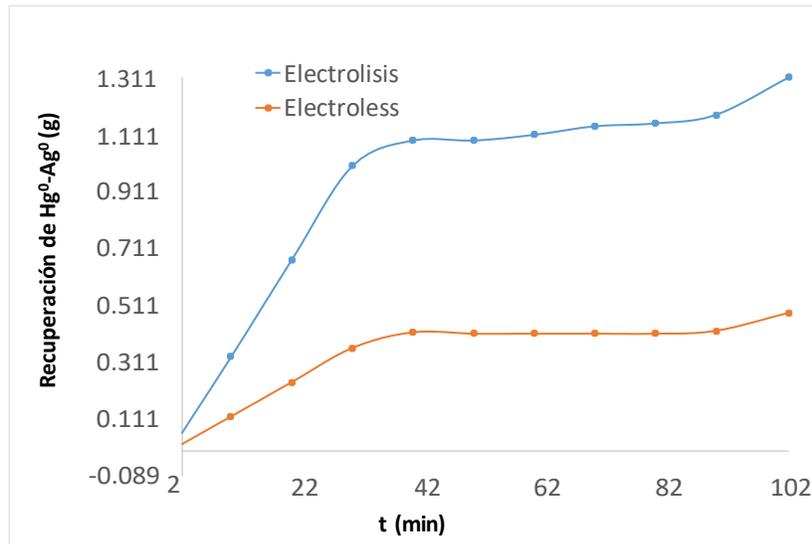


Figura 7 Recuperación con Electrólisis y Electroless en función del tiempo de tratamiento. La superficie de contacto es de 21.06 cm² y los dos tratamientos tienen agitación de 250 rpm y pH < 1.

La velocidad del depósito durante los primeros 30 min para Electrólisis es de 0.33 mg/min⁻ y de 0.12 mg/min⁻ para el Electroless. Se observó que Electrólisis es 42 % más rápido, con una tendencia para depositar densas masas de amalgama. En el cuadro 1, se indica que Electrólisis termina en 102 minutos y recupera mayor cantidad de solido a comparación de Electroless que en el minuto 102 solo a recuperado 0.483 g y continúa recuperando hasta terminar en 240 minutos.

Cuadro 1 Comparación de recuperación con cada tratamiento

Proceso	minutos	Depósito (g)
Electroless	240	0.966
Electrólisis	102	1.311
Electroless	102	0.483

Comparando los tratamientos Electrólisis es más eficiente, por lo cual se realizó cuantificación de metales remanentes mediante método de patrón interno identificando que después del tratamiento la solución Electrólisis se tiene una concentración de 5% de Ag y 16% Hg obteniendo una eficiencia del 95% para Ag y del 84% para Hg. Además se conoce que en 100 mL de residuo se tienen 0.38 g de Ag⁺ y 1 g de Hg²⁺ considerando la preparación de soluciones de DQO en NMX-AA-030/2-SCFI.

3.4 Caracterización de Electrólisis al inicio y al final del proceso.

En la fig. 8 se observa el voltamperograma cíclico del residuo con una dilución de 1 mL de residuo de DQO en 9 mL de H₂SO₄, que muestra los procesos electroactivos de los iones metálicos presentes en la solución. El barrido se inició a potenciales negativos observando una onda de reducción asociada al proceso de Cr(VI) a Cr(III). Al invertir el potencial se observan dos ondas de oxidación con un E_{pa1}= 0.1 V asociado a Cr(0) a Cr(III) y un E_{pa2}= 0.4 V asociado al proceso de Ag⁰ a Ag⁺ y Hg⁰ a Hg²⁺. Es importante mencionar que los procesos se compararon con soluciones estándar de los metales.

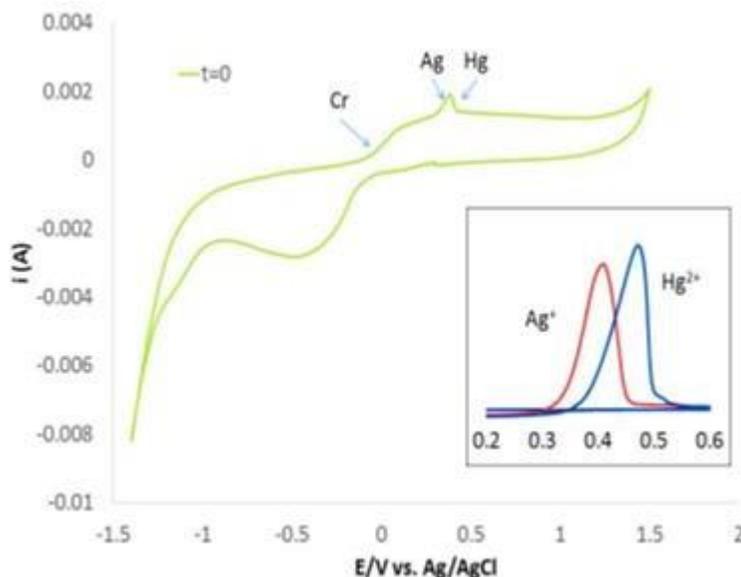


Figura 8 Voltamperograma cíclico del material peligroso (Residuo de DQO) midiendo la intensidad de corriente en función del potencial en EPC (d = 3 mm) en H₂SO₄ 0.01 M, pH < 1 ; 150 mV/s. Inserto: Voltamperogramas característicos de Hg²⁺ y Ag⁺ 1.1 x10⁻³ en H₂SO₄ 0.01 M en EPC iniciando en E_i = 0.3V hacia E₍₋₎ = -1.5 y se invierte hacia E₍₊₎ = 1.5 con E_{pca} = 0.43 V a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Adicionalmente este residuo contiene materia orgánica que probablemente enmascara los procesos de los iones metálicos. Sin embargo, en el inserto de la fig. 8 se presentan de los procesos de oxidación de los estándares de Ag y Hg. Y considerando las altas concentraciones, se asume que las señales se encuentran fusionadas, de tal manera que en el cuadro 2 podemos identificar los potenciales relacionados a cada elemento.

Cuadro 2 Especies químicas del material peligroso y su potencial característico.

Especie	E/V vs. Ag/AgCl
Cr	-0.41
Cu	0.22
Ag	0.39
Hg	0.48

También se analizaron las soluciones, antes y después del tratamiento para identificar algunas diferencias, como observamos en la fig. 9, se tienen metales presentes, debido a estos metales remanentes también se realizaron análisis ASV, para identificar los componentes de la solución comparándose con soluciones estándar de los metales.

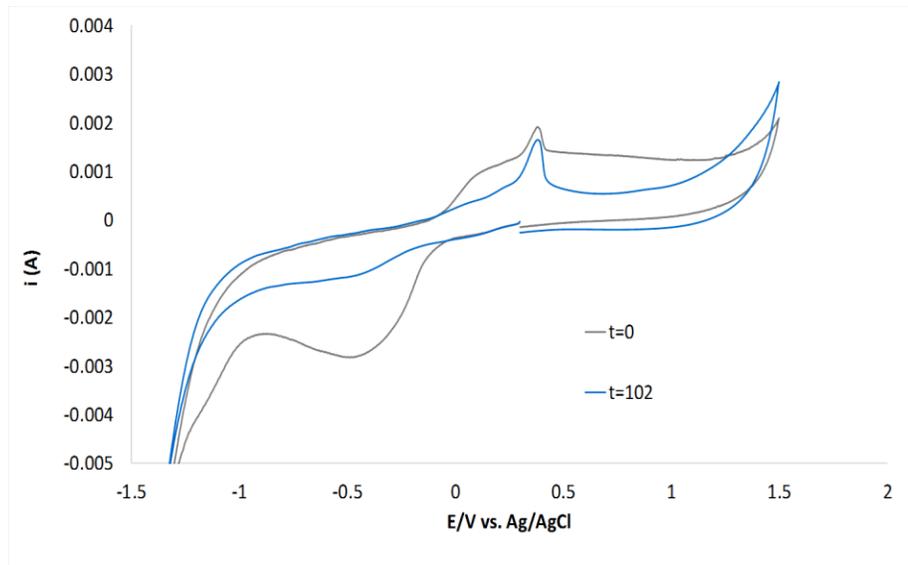


Figura 9 Voltamperograma cíclico del residuo antes $t_1=0$ min y $t_2=140$ min midiendo intensidad de corriente en función del potencial en EPC ($d = 3$ mm) en H_2SO_4 0.01 M, $pH < 1$; 150 mV/s.

La redisolución en la fig. 10 muestra la reducción después de los 102 minutos, se aplicaron 10 s de tiempo de reposo, 400 rpm y con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} y tiempo de equilibrio de 30 s. La concentración del patrón interno es 1×10^{-4} M adicionando 1 mL.

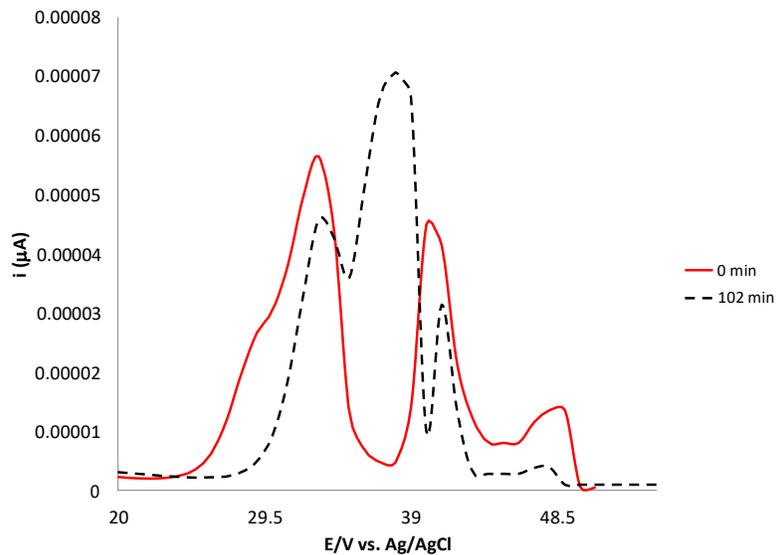


Figura 10 Voltamperograma de redisolución anódica del depósito disuelto en ácido nítrico 90% caliente, comparando los voltamperogramas antes y después del tratamiento, midiendo intensidad de corriente en función del potencial en EPC ($d = 3 \text{ mm}$) en $\text{H}_2\text{SO}_4 0.01\text{M}$.

Se observa un incremento de Cu, por la oxidación de la placa en la fig. 11

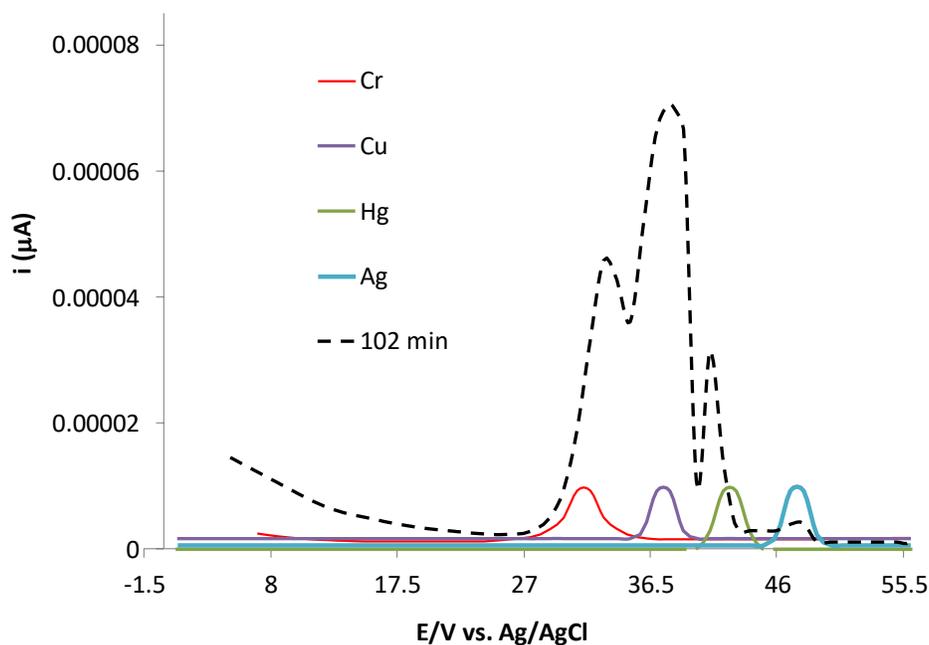
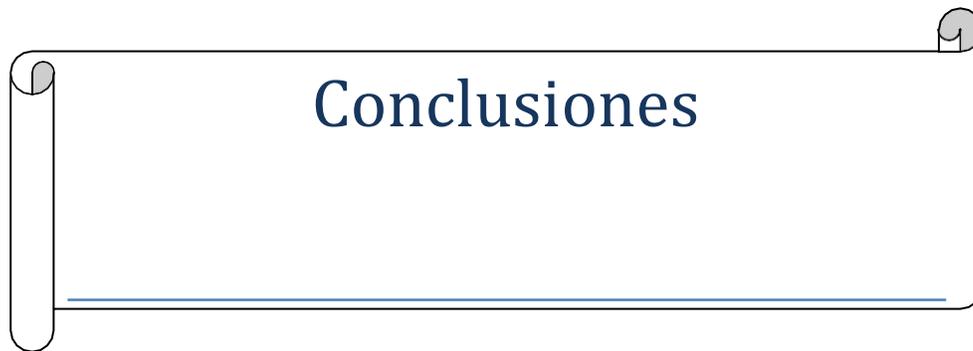


Figura 11 Voltamperograma de redisolución anódica del depósito disuelto en ácido nítrico 90% caliente, comparando el material después del tratamiento y los estándares de los metales, midiendo intensidad de corriente en función del potencial en EPC ($d = 3 \text{ mm}$) en $\text{H}_2\text{SO}_4 0.01\text{M}$.

A decorative scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled, showing a white interior with a blue horizontal line. The text "Capítulo 5" is centered in a dark blue serif font.

Capítulo 5

A decorative scroll graphic with a black outline and a light gray shadow. The scroll is unrolled, showing a white interior with a blue horizontal line. The text "Conclusiones" is centered in a dark blue serif font.

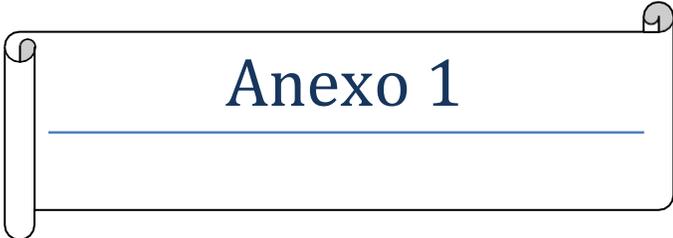
Conclusiones

Conclusiones

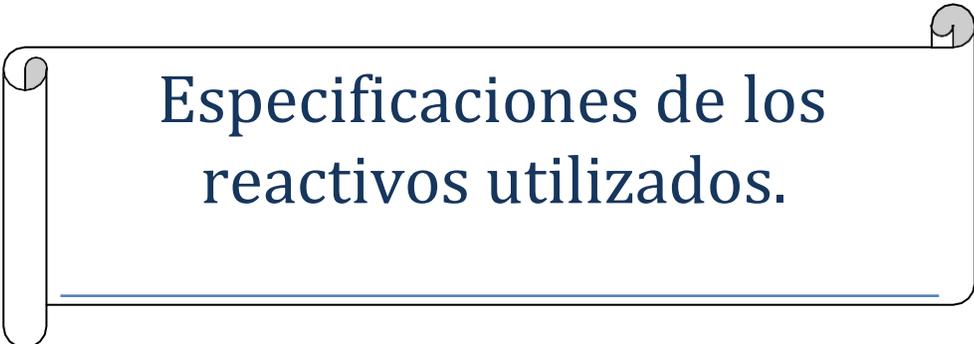
Se cumplieron los objetivos y se demostró que se recupera Ag-Hg y se disminuye la concentración de cromo hexavalente. Empleando tratamientos de Electrólisis y Electroless, se llegó a evidenciar que la presencia de una fuente de energía induce una mejor eficiencia de recuperación metálica resaltando que el tratamiento de Electroless se requiere un tiempo de 4 horas y por otro lado con el proceso de Electrólisis la recuperación es mayor desde los 10 minutos además de que el tiempo de tratamiento es de 1.7 horas.

Los resultados muestran que logra una excelente eliminación de metales en el material peligroso recuperando mediante Electrólisis con una eficiencia de 95 % para Ag y 84 % para Hg utilizando dos electrodos fijos ánodo de Ti y depositando sobre cátodo de Cu una amalgama de Ag-Hg contribuye, para mejorar el manejo del residuo peligroso y se puede aplicar en industria e investigación como alternativa sustentable para recuperación de materiales. Se concluye que la Electrólisis no requiere catalizador, no genera lodos residuales, no produce coprecipitación y convierte compuestos tóxicos en productos de menor impacto ambiental, reduce el Cr a una especie menos toxica y el consumo de corriente aplicada es económico.

La agitación favorece el depósito, debido a que se realizaron pruebas y el tiempo de tratamiento es más lento sin agitación. Durante los estudios preliminares se realizaron pruebas con cátodos de diferentes materiales, identificando mejores resultados con Cu además los materiales de los electrodos no son costosos y se pueden utilizar para varios tratamientos, también fue variada separación entre electrodos obteniendo mejores resultados con 2 cm de separación entre electrodos.

A decorative scroll-shaped box with a black outline and a light gray shadow. The text "Anexo 1" is centered in a dark blue serif font. A horizontal blue line is positioned below the text.

Anexo 1

A decorative scroll-shaped box with a black outline and a light gray shadow. The text "Especificaciones de los reactivos utilizados." is centered in a dark blue serif font. A horizontal blue line is positioned below the text.

Especificaciones de los reactivos utilizados.

Sulfato de Plata A.C.S.

Silver Sulfate

Ag_2SO_4 M = 311.80

CAS: 10294-26-5

Apariencia:	Polvo
Peligro a la Salud:	Ligero
Inflamabilidad:	Ninguna
Reactividad:	Ligera
Peligro al Contacto:	Ligero

NFPA: 1-0-1

Especificaciones:

Contenido (Ag_2SO_4)	Mín. 98.0%
Máximos Permitidos	
Materia insoluble y Cloruro de Plata	0.02%
Nitrato (NO_3)	0.001%
Substancias no precipitables por HCl	0.03%
Hierro (Fe)	0.001%

Presentaciones:

63771	25 g
63772	100 g
63773	500 g

Sulfato Mercúrico A.C.S.

Mercuric Sulfate

HgSO_4 M = 296.65

CAS: 7783-35-9

Peligro a la Salud:	Severo
Inflamabilidad:	Ninguna
Reactividad:	Ligera
Peligro al Contacto:	Severo

UN: 1645

Clase: 6.1

NFPA: 3-0-1

Especificaciones:

Contenido (HgSO_4)	Mín. 98.0%
Máximos Permitidos	
Residuo después de reducción	0.02%
Cloruro (Cl)	0.003%
Nitrato (NO_3)	Pasa prueba
Hierro (Fe)	0.005%
Mercurio mercurioso (como Hg)	0.15%

Presentaciones:

63701	125 g
63702	500 g

Dicromato de Potasio A.C.S.

Potassium Dichromate

$K_2Cr_2O_7$ M = 294.18

CAS: 7778-50-9

Apariencia: Cristales

Peligro a la Salud: Severo

Inflamabilidad: Ligera

Reactividad: Ligera

Peligro al Contacto: Severo

UN: 3086

Clase: 6.1 (5.1)

NFPA: 3-1-1-OX

Especificaciones:

Contenido ($K_2Cr_2O_7$)..... Mín. 99.0%

Máximos Permitidos

Materia insoluble 0.005%

Pérdida por secado a 105°C 0.05%

Cloruro (Cl)..... 0.001%

Sulfato (SO_4) 0.005%

Calcio (Ca) 0.003%

Hierro (Fe)..... 0.001%

Sodio (Na) 0.02%

Presentaciones:

29841 100 g

29842 500 g

29843 2.5 kg

29844 10.0 kg

Agua Desionizada Reactivo

Water

H_2O M = 18.00

CAS: 7732-18-5 d = 1 g/ml

Peligro a la Salud: Ninguno

Inflamabilidad: Ninguna

Reactividad: Ninguna

Peligro al Contacto: Ninguno

NFPA: 0-0-0

Especificaciones:

Máximos Permitidos

Substancias reductoras de permanganato Pasa prueba

Conductancia especifica a 25°C (ohm-1 cm-1) 2.0×10^{-6}

Metales pesados (como Pb) 0.01 ppm

Presentaciones:

05073 20.0 l

BIBLIOGRAFÍA

1. UNESCO. soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua. 2018.
2. ONU. el recurso desaprovechado informe mundial de las naciones unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos. 2017.
3. Jiménez, vélez. analisis comparativo de indicadores de la calidad de agua superficial. *av en recur hidrúlicos.*;14:53–69, 2006.
4. Taborda et al . aplicación de métodos electroquímicos en la remoción de materia orgánica en los jugos producto del beneficio del fique: alternativa biotecnológica para mitigar la contaminación en los afluentes hídricos. *nova.* 2011;9(15):61–64.
5. Bado et al . demanda química de oxígeno cuestionamientos. 2013.
6. SEMARNAT. modificación nom-001-semarnat-1996,. consultado en 2019.
7. Velasco et al . estudio comparativo de la reducción química y electroquímica de cromo hexavalente en un reactor filtro-prensa.:43–44 2007.
8. Colman et al . low concentrations of silver nanoparticles in biosolids cause adverse ecosystem responses under realistic field scenario. johnson sj, ed. *plos one.*;8(2):e57189 2013.
9. Nancharaiah et al . metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: a review. *bioresour technol.*;195:102–114 2015.
10. Villalba et al . contaminación del agua y suelo en el ecosistema río agua prieta, sonora, méxico. *biotecnia.* 2013;15(1):3 2014.
11. Raffo y ruiz et al . caracterización de las aguas residuales y la demanda bioquímica de oxígeno. *rev la fac ing ind.*;17:11 .
12. Salgado-bernal *et al.* efectos ambientales de contaminantes químicos en las aguas: una propuesta biotecnológica para su eliminación.;87(3):87–95 2011.
13. Chávez et al . una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas: revision bibliografica. *rev ing univ medellín.*;8(14):39–50 2009.
14. Muñoz et al . *revista internacional de contaminación ambiental.* vol 28.; 2012.
15. Doria argumedo. metales pesados (cd, cu, v, pb) en agua lluvia de la zona de mayor influencia de la mina de carbón en la guajira, colombia. *rev colomb química.*;46(2):37 2017.
16. Arce et al . *fundamentos técnicos para el muestreo y análisis de aguas residuales.*; 2018.
17. González *et al.* humedales subsuperficiales horizontales en la depuración de aguas oleosas. cinética de remoción de dco. *afinidad.*;5(73):50–54 2016.
18. Larios et al . las aguas residuales y sus consecuencias en el Perú. *rev la fac ing la usil.*;2(2):09–25 2015.
19. Martínez et al . procedimiento para el tratamiento de residuos de determinación o análisis de la demanda química de oxígeno. *sci eng journal.*;15(2):73–76 2005.
20. Estrada y villanueva et al . tratamiento de residuos peligrosos generados en laboratorios químicos. *rev del inst investig (riigeo), figmmg-unmsm.*;18:135–138 2015.
21. Carbajal-palacios *et al.* a greener uv and peroxide-based chemical oxygen demand test. *water air soil pollut.*;228(8) 2017.
22. Villarroel et al . contaminación por metales pesados del sistema de drenaje río chilco - río tupiza , sur de bolivia heavy metals contamination of the río chilco-río tupiza. *geology.*;42(1):48–71 2007.
23. Reyes et al . contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *rev ing investig y desarro.*;16(2):66–77 2016.
24. Guerrero Fajardo. remoción de metales de aguas residuales industriales. *rev colomb química.*;14:89–97 1985.
25. Medrano y Amurrio et al . evaluación de la calidad de las aguas del río rocha en la jurisdicción de semapa en la provincia cercado de cochabamba-bolivia (evaluation of water quality in the rocha river in the jurisdiction of semapa in the cercado province of cochabamba-bolivia). *acta nov.*;3(3):521–542 2006.
26. Navarro flores. tratamiento de aguas subterráneas contaminadas mediante ensayos de laboratorio y experiencias piloto: aplicación al acuífero de la cubeta de la llagosta (barcelona). *bol geol y min.*;119(1):125–136 2008.

27. Rojas y Urquiza et al . aplicación de un método adecuado para recuperar los componentes de pilas electricas que pueden ser reutilizados. *aidis.*;1(4) 2017.
28. Simal et al . determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) y demanda inmediata de oxígeno (dio) de un agua mediante sales de cerio (iv).:125–134 2016.
29. NMX-aa-030-2-scfi-2011, consulta 2019.
30. Mañunga et al. tratamiento de residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales. *ing e investig.*;30(2):87–95 2010.
31. López-galán. separación de plata, mercurio y cromo de residuos provenientes de los análisis de demanda química de oxígeno (dqi). *ing química.*:46–54 2006.
32. Agudelo et al . propuesta para el tratamiento de los metales mercurio, cromo y plata presentes en el residuo generado por la demanda química de oxígeno (DQO), en el laboratorio de química ambiental, facultad de ciencias ambientales, universidad de pereira, colombia. 2010.
33. Carbajal-palacios et al. sustitución del agente oxidante en la determinación de la demanda química de oxígeno (dqi) y tratamiento de los residuos generados: hacia un análisis sustentable. 2016.
34. Tirado amor et al. niveles de metales pesados en muestras biológicas y su importancia en salud. *rev nac odontol.*;11(21) 2015.
35. Machado et al . contaminación por metales (pb, zn, ni y cr) en aire, sedimentos viales y suelo en una zona de alto tráfico vehicular. *rev int contam ambient.* 2008.
36. Pellerano rg, -vazquez fa, -battaglini f. determinación de vestigios de mercurio hg(ii) en aguas naturales, por técnicas de voltamperometría de redisolución anódica (asv) con electrodo de oro, 2014.
37. Yarto et al . *almacenamiento y disposición de mercurio en méxico.*; 2013.
38. Díaz rizo et al. estudio radiométrico y de niveles de metales pesados en sedimentos de zonas de interés pesquero, terapéutico y ambiental y en suelos urbanos de diferentes ciudades de cuba. 2014.
39. Geerdink rb, sebastiaan van den hurk r, epema oj. chemical oxygen demand: historical perspectives and future challenges. *anal chim acta.* 2017.
40. Saran et al. recuperación y reciclaje de plata de la solución residual proveniente de la determinación de la demanda química de oxígeno. *virtual quim.*;7(4):1072–1086 2015.
41. Vázquez-mejía et al. fraccionamiento de dqi del agua residual de toluca por el protocolo stowa. *tecnol y ciencias del agua.* ;4(2):21–35 2017.
42. Arias. et al. remoción fotocatalítica de dqi, dbi 5 y cot de efluentes de la industria farmacéutica. *rev politécnica issn.* ;8(15):9–17 2012.
43. Camargo et al. remoción de metales pesados presentes en aguas residuales a través del proceso de electrocoagulación. 2015.
44. SEMARNAT. et al . *informe de la situación del medio ambiente en méxico. compendio de estadísticas ambientales. indicadores clave, de desempeño ambiental y de crecimiento verde.*; 2016.
45. Solano. tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos generados en los laboratoris de docencia de la universidad del cauca, colombia.:(november):127 2012.
46. Shaw et al. estrategias para minimizar el vertido de aguas residuales. *ing quim*;43(495):76–84 2011.
47. Lopez-galan. dqi separación de plata, mercurio y cromo de residuos provenientes de los analisis de DQO. 2006.
48. Canseco et al. *quimica verde.* :1–69 2016.
49. Darío mercado martínez i, gonzález silva g, humberto valencia hurtado s. remoción de níquel y dqi presentes en las aguas residuales de la industria automotriz mediante electrocoagulación remoción de níquel y dqi presentes en las aguas residuales de la industria automotriz mediante electrocoagulación removal of nickel and cod p. :13–21 2013.
50. Pérez lozano. *recuperación / eliminación de metales pesados en aguas residuales mediante tecnología electroquímica.*; 2013.
51. Xiao et al. , xiao l, wang , an environmentally friendly process to selectively recover silver from copper anode slime. *j clean prod.*;187:708–716 2018.
52. Pérez-lozano v. tratamiento de aguas residuales mediante tecnología electroquímica. *univ alicant.* 2015.
53. ma, ma j. determination of chemical oxygen demand in aqueous samples with non-electrochemical

- methods. *trends environ anal chem.*;14:37–43 2017.
54. Cañizares-villanueva. biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *rev latinoam microbiol.*;42(3):131–143 2000.
55. Melo et al . estudios electroquímicos preliminares en un reactor tipo prensa para la recuperación de ag proveniente de los efluentes de la industria fotográfica y radiográfica. 2015.
56. Reyes y ramírez et al . recuperación de plata proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica. *xix congr nac la smeq.*;0:24–28 2004.
57. Comninellis y chen et al . *electrochemistry for the environment.*; 2017.
58. Garcia-segura s, ocon jd, chong mn. electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents a review. *process saf environ prot.* 2018.
59. Gutiérrez et al . *oxidación-reducción.* vol 2.; 2011.
60. Raju t, chung sj, moon is. electrochemical recovery of silver from waste aqueous ag(i)/ag(ii) redox mediator solution used in mediated electro oxidation process. *korean j chem eng.* 2009.
61. Ibáñez et al. *química ambiental experimentos de laboratorio en microescala.* vol 67. (ibero, ed.). méxico; 2016.
62. Ramírez et al . recuperación de arsénico elemental (as0) mediante electrodeposición de agua de rechazo originada en procesos de deionización capacitiva y ósmosis inversa. 2013.
63. Dimeska et al. electroless recovery of silver by inherently conducting polymer powders, membranes and composite materials. *polymer (guildf).* 2010.
64. Lovera d, Arias v, Quiñones j, et al. cinetica de la reaccion de cementación de cobre a partir de minerales sulfurados del complejo marañon kinetics of the reaction of hardening of copper minerals from complex sulphur of marañon complex. 2017.
65. Martínez r. fraccionamiento de suelos contaminados con mercurio en el sur de la sierra gorda de querétaro, méxico. *univ nac auton mex.*;3–14 2017.
66. Romero et al . contaminación por metales pesados. *rev científica cienc médica.*;12 (1):45–46. 2010.
67. Elika. disruptores endocrinos. *disruptores endocrinos.*:1–6 2013.
68. Mao a, Li h, Cai z, Hu x. determination of mercury using a glassy carbon electrode modified with nano tio2and multi-walled carbon nanotubes composites dispersed in a novel cationic surfactant. *j electroanal chem.*;751:23–29 2015.
69. Nordberg g, langard s, sunderman fw, et al. metales: propiedades quimicas y toxicidad. *encicl salud y segur en el trab.*:1–76 2001.
70. Molina montoya n, aguilar casas p, cordovez wandurraga c. plomo, cromo iii y cromo vi y sus efectos sobre la salud humana. *cienc y tecnol para la salud vis y ocul.*; (1):77–88,2010.
71. Rosa guzmán-morales a, cruz-la paz co, ramiro valdés-carmenate c. efectos de la contaminación por metales pesados en un suelo con uso agrícola. *eff pollut by heavy met a soil with agric use.*;28(1):1–9 2019.
72. Giuffré l, ratto s, marbán l, schonwald j, romaniuk r. riesgo por metales pesados en horticultura urbana. *cienc del suelo.*;23(1):101–106 2019.
73. Reyes y avendaño et al . estudio ambiental sobre el riesgo ecológico. *rev ean.*; (72):66–75 2012.
74. Pérez-lozano v, pérez et al . tratamiento de aguas residuales mediante tecnología electroquímica. *univ alicant.* 2013.
75. Arboleda et al. evaluació n de un proceso de electrocoagulación en un reactor tipo batch para la remoción de cromo hexavalente (cr6+) con electrodos de aluminio – aluminio y de hierro – aluminio en condiciones de laboratorio. 2015.
76. Rosabal-carbonell et al. evaluation of chemical oxygen demand in water in the province. *rev latinoam recur nat.*;8(1):15–20 2018.
77. Kolb et al., kolb m, bahadir m, teichgräber b. determination of chemical oxygen demand (cod) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate. *water res.* 2017.
78. Shi x, wang j, gong l, et al. for investigation of antifouling mechanism of electroless nickel-phosphorus coating against sand and bitumen.:1–7 2019.
79. Nuñez et al . rizofiltración , lixiviación y electro-recupe- miento de aguas contaminadas con plomo a.

- 2009.
80. Glorias *et al.* remoción de cromo hexavalente utilizando un sistema de filtración con α -alúmina. 2018.
 81. Martínez Stagnaro Sy, Mesquida Cd, Stábile Fm, Zysler R, Ramos Sb, Giaveno A. recovery and characterization of nickel particles by chemical reduction method from wastes generated in electroless industry. *j hazard mater.* 2019.
 82. Soto Regalado *et al.* remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. *ingenierías.*;7(23):46–51 2004.
 83. Fu, Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *j environ manage.* 2017.
 84. Wang H, Ren ZJ. bioelectrochemical metal recovery from wastewater: a review. *water res.* 2014.
 85. Pereira, Iano, Silva, Oliveira, Menezes, Buzalaf. recovery of silver residues from dental amalgam. *j appl oral sci.* 2009.
 86. Zhai, Jiang. recovery and reuse of silver and sulfuric acid from waste liquid of COD determining. *adv mater res.* 2016.
 87. Masebinu y Muzenda *et al.* Review of silver recovery techniques from radiographic effluent and x-ray film waste. 2017.
 88. Parga. Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios, 2008.
 89. Vite Torres. contribuciones del instituto nacional de investigaciones nucleares al avance de la ciencia y la tecnología en México. 2010.
 90. Sahoo *et al.* facile chemical synthesis of nano-silver powders for printable electronics applications. *j exp nanosci.*;7(5):520–528 2012.
 91. Parayno-Buquiran D, Cardenas ML. recycling silver and mercury from chemical oxygen demand (COD) wastewater. *j environ sci nnd manag.*;8(2):44–54 2009.
 92. Sandhwar VK, Prasad B. comparison of phthalic acid removal from aqueous solution by electrochemical methods: optimization, kinetic and sludge study. *j environ manage.* 2017.
 93. Kameswari KSB, Kalyanaraman C, Thanasekaran K. evaluation of various pre-treatment processes on tannery sludge for enhancement of soluble chemical oxygen demand. *clean technol environ policy.* 2015.
 94. Tirado Guerra *et al.* propiedades de fotodegradación y ópticas de películas Ag/TiO₂. *sci rep.* 2016.
 95. Duarte. "estudio de la reducción de disoluciones de cromo hexavalente a cromo trivalente maestría en electroquímica."; 2008.