

OPCIONES PARA EL TRATAMIENTO Y LA DISPOSICIÓN DE LOS LICORES ÁCIDOS AGOTADOS PROVENIENTES DEL DECAPADO DE HIERRO

Mario VILLALOBOS - PEÑALOSA¹, Daniel BEJAR - MOSCONA², Margarita E. GUTIÉRREZ - RUIZ¹, Silke CRAM - HEYDRICH¹ y Filis MORENO - AÑORVE²

¹Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, Instituto de Geografía, UNAM, Coyoacán, 04510 D.F., México.

²Laboratorio de Química Ambiental. Edificio D 108, Facultad de Química, UNAM, Coyoacán, 04510 D.F., México.

(Recibido mayo 1990, aceptado noviembre 1990).

Palabras clave: licores ácidos gastados, tratamiento de residuos industriales, industria de acabado de hierro.

RESUMEN

La industria de acabados de hierro en México emplea ácido sulfúrico para el tratamiento de decapado (limpieza) de sus materiales. Pocas industrias, o quizá ninguna, reciclan los licores ácidos gastados. En la mayoría de los casos los descargan directamente al sistema de drenaje, con la consecuente acidificación de los cuerpos de agua receptores. Se revisaron diversas opciones para resolver este problema de contaminación en el contexto de la industria mexicana, mediante el estudio de una planta ubicada en el norte de la Ciudad de México. Se caracterizaron los desagües y los licores ácidos agotados y se propusieron las siguientes posibilidades de solución: la neutralización, el reciclado y/o el reuso directo ya sea como agente reductor o como recuperador de suelos salino-sódicos. Se consideró el reciclado como la solución óptima, tanto para plantas que utilizan H_2SO_4 como para aquellas que emplean HCl . Los análisis de los desagües indicaron que los siguientes parámetros no cumplen con las normas mexicanas en vigor: pH, Fe, Zn, Mn, Pb y Cr. Los licores agotados mostraron concentraciones de H_2SO_4 de 5.7% w/v* y de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ de 27% w/v*, con coeficientes de variación de 15 y 8%, respectivamente. Estos contenidos se encuentran en la región baja de los intervalos informados en la literatura para industrias similares de países desarrollados. Además del hierro se determinaron: Mn, Na, Zn, Ca, K, Pb, Al, Cr, Ni y Mg; los cuales se encuentran en niveles de mg/L. La presencia de estos metales debe tomarse en cuenta en la implantación de cualquiera de las opciones propuestas, especialmente en el caso del reciclado, dado que pueden afectar la pureza del sulfato ferroso obtenido.

ABSTRACT

The iron finishing industry in Mexico, employs sulfuric acid as a pickling agent to clean materials from scale, rust and dirt. Generally the industries do not treat or recycle the spent pickle liquors, and in most of the cases these acids are discharged directly to the drainage system acidifying the water streams. Alternatives of solution for this pollution problem were reviewed in the context of the Mexican industry, and a particular case was studied through the characterization of its spent pickle

*w/w = peso/peso; w/v = peso/volumen.

liquors. Proposed alternatives are: neutralization, recycling and reuse (as reducing agent or saline-sodic soil reclamation agent) with no prior treatment of the spent liquors. Recycling, either with H_2SO_4 or HCl , is considered as the optimal solution. Analysis of the spent pickle liquors of the case study indicate an acid concentration of 5.7% w/v and an $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ concentration of 27% w/v, with coefficients of variation of 15 and 8%, respectively. These contents are in the low range of those found for similar industries in developed countries. Other metals are present in the mg/L level: Mn, Na, Zn, Ca, K, Pb, Al, Cr, Ni and Mg. These metals should be considered as possible impurities in the end-products of the different processes proposed.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo consta de dos partes: la primera es una revisión bibliográfica sobre las diversas opciones de tratamiento de los efluentes ácidos de la industria de acabados de hierro, en la que se enfatiza la situación de la industria mexicana; la segunda, es el estudio de caso de una industria ubicada al norte de la Ciudad de México, en el que se analizaron sus desagües y efluentes y se propusieron opciones viables de solución.

I. OPCIONES DE TRATAMIENTO

La industria de acabados de hierro a menudo emplea durante su proceso soluciones de ácido sulfúrico para la limpieza de los óxidos superficiales y otras impurezas presentes en las piezas de hierro*. El proceso recibe el nombre de decapado y puede realizarse tanto en forma continua como intermitente. Debido al ataque químico de las piezas de hierro, el ácido pierde paulatinamente su actividad y, después de un determinado número de piezas decapadas (que depende de las condiciones del proceso), es necesario reemplazar la solución ácida agotada por otra "fresca". Actualmente, en las industrias mexicanas, el ácido gastado con cierta concentración de hierro disuelto y valores de pH cercanos a 0, es descargado al drenaje sin ningún tratamiento, con el consecuente peligro de acidificación de las aguas y suelos receptores (aparte de problemas de corrosión de las cañerías). Recientemente la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) ha publicado las *Normas Técnicas Ecológicas*, como apoyo a la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección del Ambiente, donde se busca controlar los desechos y emisiones de cada sector productivo. Las normas que se aplican al tipo de industrias de este estudio son la de la industria del hierro y el acero (NTE-CCA-013/88) (SEDUE 1988a) y la de la industria de acabados metálicos (NTE-CCA-017/88) (SEDUE 1988b). Estas normas tienen como objeto controlar la acidez de los desechos así como su contenido en elementos contaminantes, principalmente metales pesados. Por lo tanto, la industria de acabados de hierro no puede continuar desechando el licor de decapado agotado directamente al drenaje municipal, por lo que en un futuro cercano debe implantar algún método de control.

Las opciones de manejo se pueden clasificar como: neutralización, reciclado, reuso.

*En la actualidad se utilizan como licores de decapado tanto soluciones de H_2SO_4 como de HCl , aunque en los procesos más modernos existe una clara tendencia a emplear el segundo. Sin embargo, el uso de ácido sulfúrico es el más generalizado a nivel mundial y no hay ningún indicio de que su consumo vaya a reducirse drásticamente en un futuro próximo (Niecko 1987).

NEUTRALIZACIÓN

A mediados de este siglo la neutralización era el método que más comunmente se aplicaba en los países industrializados, por lo que se desarrollaron diversas técnicas que utilizan exitosamente varios agentes alcalinos. La selección de éstos se realiza de acuerdo con las condiciones prevalentes en las plantas, como son los horarios de trabajo, las áreas disponibles para el tratamiento y el tipo de desagüe existente. Además, se toman en cuenta la basicidad, el costo y la reactividad del agente, así como la velocidad de reacción y la decantabilidad de los lodos, los volúmenes de licores de decapado por tratar, el abastecimiento de agua y la posibilidad de recuperar subproductos, como sulfato de magnesio, óxido de hierro, etc. Los agentes alcalinos más comunes en orden decreciente de relación costo/basicidad son: NaOH, Na_2CO_3 , NH_3 , MgO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita), CaO (cal viva), cal de dolomita viva, caliza y caliza de dolomita (Hoak *et al.* 1948, Hoak y Sindlinger 1949, Hoak 1952, Hessenberg 1956, Richmond 1956, Lyman 1964, Nemerow 1977, USEPA 1978).

La figura 1 muestra un proceso de neutralización típico utilizando cal (USEPA 1978). El uso de compuestos de calcio produce yeso (CaSO_4) que puede utilizarse para la recuperación de suelos salino-sódicos (Pizarro 1975, Udovenko 1985), por reemplazo de iones Na^+ por iones Ca^{2+} en el complejo de intercambio del suelo. Los lodos generados están constituidos principalmente por sulfato de calcio e hidróxidos de los diferentes metales presentes en el efluente y aunque se reduce el volumen original de la descarga, se producen sólidos cuyo manejo y disposición resultan complejos y pueden causar cierto grado de contaminación.

Es importante señalar que aunque algunos procesos recomiendan como agente alcalino al NaOH o al NH_3 , por producir sales solubles y no generar lodos, su uso no es recomendable, ya que las sales de sodio o de amonio solubles, que se forman durante la neutralización resultan, en ocasiones, más perjudiciales para el ambiente que la solución ácida original. El sulfato de sodio saliniza las aguas y los suelos receptores del drenaje y el amonio que actúa como fertilizante, puede causar graves daños al ecosistema por la eutroficación de ríos y lagos (Rohlich y Stewart 1967). La posibilidad de comercializar el sulfato de amonio como fertilizante es limitada por el alto costo de transporte (pues la mayor parte del volumen lo constituye el agua de la solución) y los requerimientos de pureza. La implantación de un sistema de neutralización puede parecer sencilla pero en la práctica resulta complicada por diversas razones, entre ellas, la compra del equipo y su instalación son costosas, la precipitación, el manejo y la disposición de la gran cantidad de lodos generados resultan muy problemáticos por lo que se requiere de espacio suficiente para la planta de tratamiento y además el uso del agente alcalino seleccionado representa un gasto constante.

RECICLADO Y REUSO

Las principales ventajas del reciclado de los licores de decapado son: i) la eliminación de contaminantes líquidos, ii) la recuperación de una fracción importante del ácido libre (hasta 40% del original) contenido en el licor gastado y ahorro de agua, iii) la producción de compuestos de hierro como subproductos cuya venta puede constituir un aporte económico para la empresa, y iv) un mayor control y calidad en el decapado debido a que la composición de la solución ácida no varía con el tiempo (Niecko 1987).

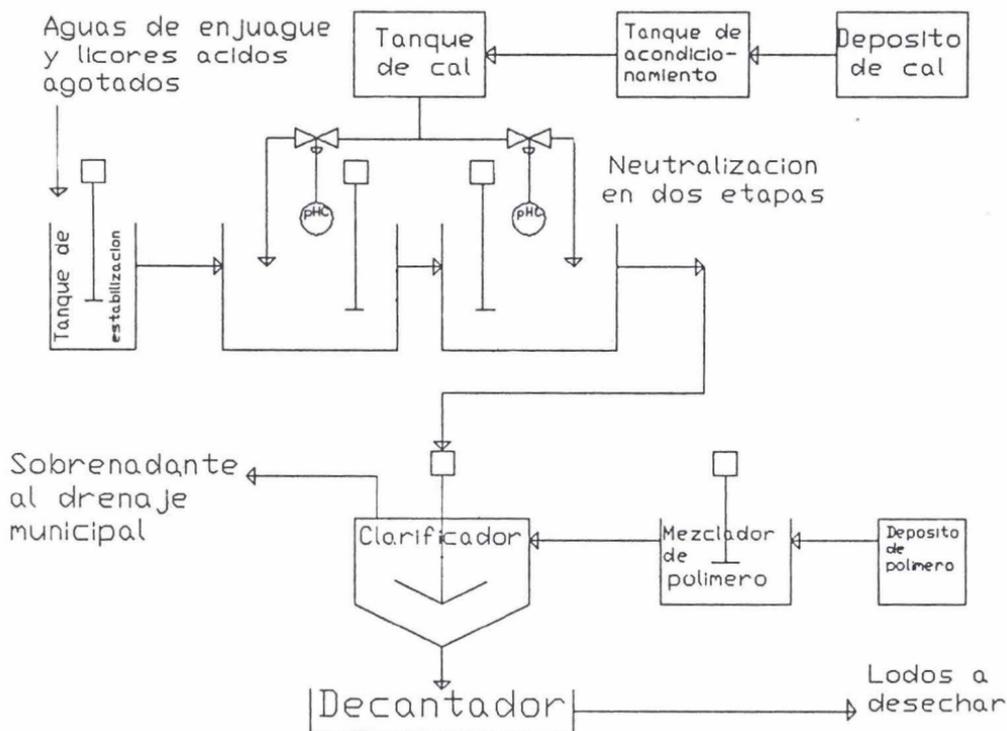


Fig. 1. Proceso de neutralización de licores ácidos agotados

El reciclado de los licores de decapado en los procesos que usan ácido sulfúrico se basa en la precipitación del sulfato de hierro (II), que se produce como consecuencia del ataque ácido sobre el metal. Este proceso se lleva a cabo disminuyendo la solubilidad del FeSO_4 , ya sea mediante la evaporación de parte del agua de la solución o por enfriamiento de la misma (la solubilidad decrece con la temperatura en la gran mayoría de los sistemas). En consecuencia, los sistemas de reciclado se pueden clasificar como sigue:

1. Por evaporación

- 1.1 Evaporador a vacío
- 1.2 Evaporador por combustión sumergida

2. Por enfriamiento

- 2.1 Cristalizador a vacío
- 2.2 Cristalizador con fluido refrigerante
 - 2.2.1 En contacto indirecto
 - 2.2.2 En contacto directo

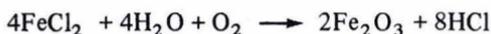
En los sistemas por evaporación se requieren temperaturas cercanas o mayores a los 100°C . Una vez que se elimina parte del agua, la solución se deja enfriar y el sulfato ferroso cristalizado —que a temperaturas mayores a los 50°C precipita en su forma monohidratada (Linke 1958, Haubrich 1976)— se colecta en el fondo. A la solución se le añade cierta cantidad de H_2SO_4 fresco para aumentar su pureza y reutilizarse en el decapado.

La evaporación puede llevarse a cabo mediante aire caliente pasado a contracorriente en una torre de aspersión o por simple burbujeo de gases de combustión.

Desde un punto de vista económico, sólo es factible aplicar esta alternativa cuando el proceso es continuo y genera grandes volúmenes de licores agotados —varias toneladas por hora (Kobayashi 1976). Este tipo de procesos presenta ciertos inconvenientes ya que requiere de sistemas de seguridad estrictos y contra la corrosión, para operar soluciones ácidas a temperaturas mayores a los 100°C y de sistemas de absorción de los gases SO_x altamente corrosivos. En la figura 2 se muestra un sistema de este tipo que incluye una torre de aspersión de los licores agotados (Specchia y Ramondetti 1980).

Cuando se generan menores volúmenes de licores y/o el proceso es de tipo intermitente, resulta más factible aplicar sistemas de enfriamiento, por lo cual en el futuro, éstos son los que tienen mayores expectativas de desarrollo. La disminución de la temperatura puede lograrse por medio de una evaporación adiabática a presiones reducidas, con lo que se alcanzan temperaturas cercanas a los 5°C, o por medio de algún fluido refrigerante. El proceso tradicional consiste en circular una solución de etilenglicol en agua a través de un serpentín o un enchaquetado, de modo que el licor de decapado se ponga en contacto indirecto con el líquido frío y le ceda calor. Con este método se alcanzan temperaturas incluso menores a los 0°C. Recientemente se ha propuesto un sistema patentado internacionalmente (Jenkins y Lewis 1986), en el que el fluido refrigerante que se utiliza, n-butano, se pone en contacto directo con la solución ácida, con lo que se aumenta la eficiencia térmica en más de 90%. La figura 3 representa un sistema de este tipo. La sal que se obtiene en estas condiciones es el FeSO₄ · 7H₂O, cuyo valor comercial es ligeramente mayor que la sal monohidratada, ya que es más soluble. Su principal inconveniente lo representa el alto costo del sistema de enfriamiento.

Para el reciclado de los licores ácidos de solución de HCl se utiliza un tratamiento distinto, que por sus características debería denominarse regeneración y no reciclado o recuperación. El ácido clorhídrico, a diferencia del sulfúrico, consiste en una disolución de un gas (HCl) en agua, que en condiciones normales alcanza una concentración máxima de 36%. La sal que se forma después del decapado es FeCl₂ y no puede ser eliminada por simple sobresaturación del licor, puesto que no se alcanza con una concentración máxima de HCl de 36%. Además, como el HCl y el agua forman un azeótropo (Haubrich 1976), la solución ácida no se puede purificar por métodos físicos. Todos estos factores obligan a transformar químicamente al cloruro ferroso en óxido férrico, lo que se lleva a cabo en un reactor catalítico y a temperaturas cercanas a los 800°C:



El óxido férrico se colecta por medio de un ciclón y el HCl(g) regenerado se absorbe para obtener ácido clorhídrico puro. La eficiencia de este procedimiento es de alrededor de 90%, mucho mayor que en el caso del ácido sulfúrico.

Sin embargo este sistema presenta varios inconvenientes, entre ellos: el costo de operación a las temperaturas señaladas, la necesidad de usar materiales especiales resistentes al HCl (más agresivo que el H₂SO₄), el trabajar con grandes volúmenes, alrededor de 3.5 m³/h (Seyler *et al.* 1974) y el aumento del costo del transporte del ácido, pues se requieren mayores volúmenes de ácido clorhídrico ya que es un ácido menos concentrado (33%) que el sulfúrico (98%). A pesar de ello, en las instalaciones modernas se prefiere usar

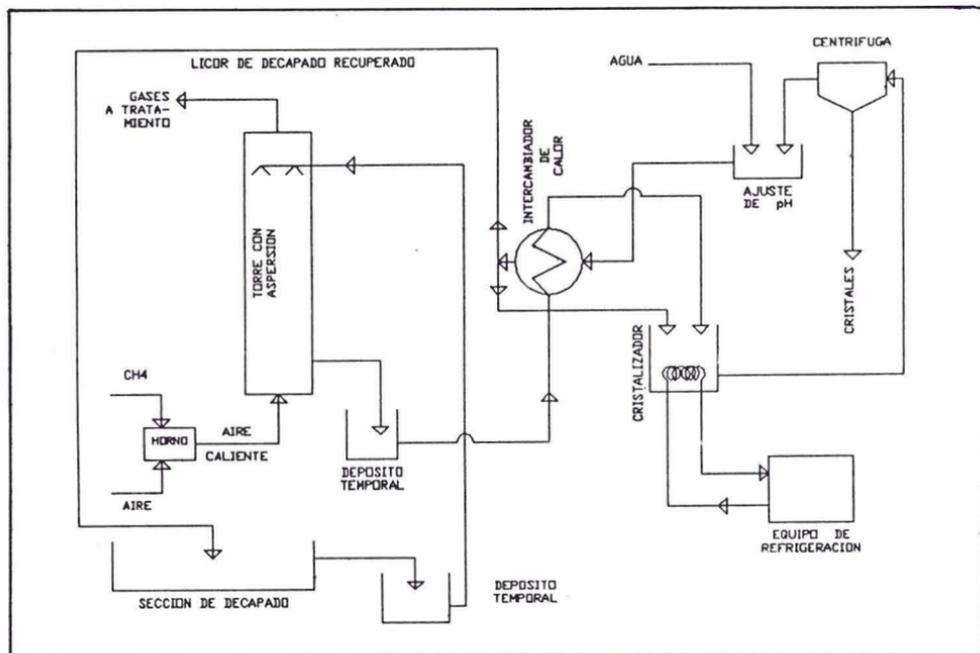


Fig. 2. Proceso de recuperación de licores agotados por evaporación con torres de aspersión

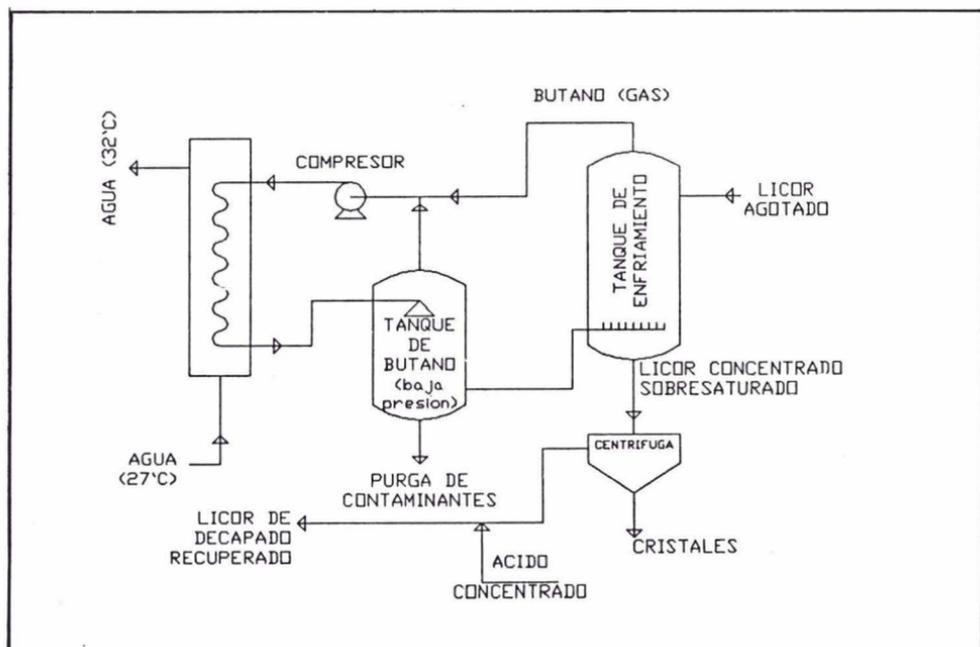


Fig. 3. Proceso de recuperación de licores agotados por enfriamiento con fluido refrigerante en contacto directo (con torre de enfriamiento)

HCl pues presenta ciertas ventajas, tales como: mejor acabado de las piezas, menor tiempo de reacción y obtención de un subproducto de mayor valor comercial. En la figura 4 se presenta el proceso "Lurgi" de regeneración de HCl (ECE 1981)

Se han propuesto otras posibilidades para reciclar los licores de decapado, principalmente de tipo electroquímico (Kobayashi 1976, ECE 1981, Sales y Sulzer 1981), pero hasta ahora ninguna ha tenido buena aceptación comercial.

Por otro lado, dependiendo de las condiciones locales, se pueden reusar directamente los licores agotados. En México existe la posibilidad de utilizar la solución que contiene H_2SO_4 y $FeSO_4$ para la recuperación de suelos sódico-cálcicos, tan abundantes en nuestro territorio, puesto que además existen en áreas circunvecinas a la zona industrial de la Ciudad de México, como por ejemplo el ex-lago de Texcoco. Otra aplicación de los licores lo conforma su uso como agente reductor, por ejemplo en la estabilización de residuos contaminantes con alto contenido de sales solubles de cromo (VI), ya que las transforma a formas insolubles de Cr(III) (Gutiérrez-Ruiz *et al.* 1989).

II. CARACTERIZACIÓN DE LOS LICORES AGOTADOS DE UNA INDUSTRIA DE ACABADOS DE HIERRO

Se estudió el caso de una industria de acabados de hierro ubicada en el municipio de Tultilán, al norte de la Ciudad de México, que descarga efluentes ácidos no tratados al

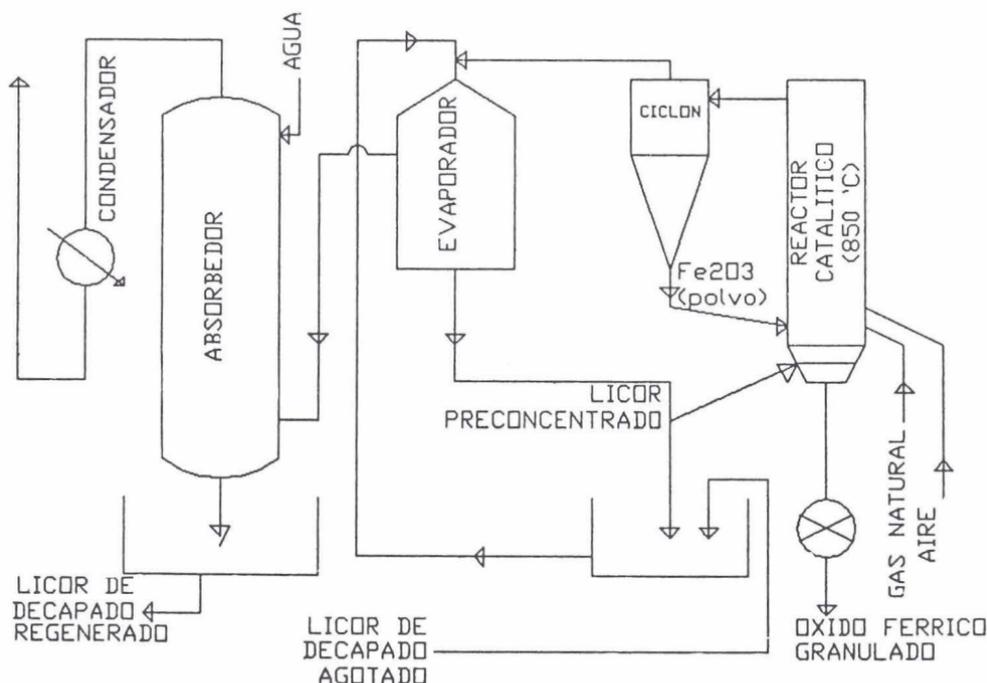


Fig. 4. Proceso de regeneración de HCl ("Lurgi")

drenaje municipal, donde se colectan al Sistema Interceptor Poniente y finalmente se incorporan al sistema hidrológico del distrito de riego 63 (anteriormente 03) (Gutiérrez 1982). La elevada acidez de las descargas constituye un peligro potencial, especialmente si su destino final lo constituye un sistema de riego agrícola, por lo que se realizó el análisis de los desagües y los licores de las tinas de decapado y, con base en los resultados experimentales y en los tratamientos descritos en la primera sección, se propusieron opciones viables de solución.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo

Aguas residuales: se tomaron muestras en la descarga final poniente de la planta, punto en que se conjuntan los drenajes individuales de cada proceso y las aguas residuales de oficinas y sanitarios. Las muestras se vertieron en frascos de polietileno con capacidad de 1 litro. La frecuencia de muestreo fue la señalada en las normas NTE-CCA-013/88 y NTE-CCA-017/88 (SEDUE 1988a, b), i.e., una muestra cada 4 horas durante 24 horas, durante tres días de diferentes semanas.

Licores ácidos agotados: se obtuvieron muestras de licores de cada una de 4 tinas de decapado (números 2, 3, 4 y 5) y se vertieron en botellas de polietileno de 1 litro. Las muestras se tomaron por duplicado a diferentes tiempos, antes de que el contenido de las tinas de procedencia se descargara a la fosa (receptor final de los licores agotados), con el fin de evitar que se alteraran por dilución o mezcla de los desechos de las otras tinas del proceso, y se mantuvieron en refrigeración para evitar la oxidación del Fe (II).

Técnicas y métodos de análisis

Aguas residuales (normas NOM AA-7-1980, NOM AA-51-1981, NOM AA34-1981 y NOM AA-5-1980, SEDUE) se utilizaron reactivos grado analítico marcas Baker y Merck. **Temperatura:** se midió en el sitio de muestreo con un termómetro regular marca Hach. **Coliformes totales:** se determinaron en un medio de cultivo de caldo lauril sulfato de sodio. **Grasas y aceites:** se determinaron por extracción con disolventes orgánicos en el aparato Soxhlet, el material extraído se cuantificó gravimétricamente. **Demanda química de oxígeno (DQO):** se determinó por el método volumétrico de reflujo con dicromato de potasio (APHA 1985). **Sólidos totales:** se cuantificaron llevando la muestra a sequedad por evaporación y se pesaron los residuos sólidos resultantes en recipientes a peso constante.

Los análisis de metales y la determinación del pH, se realizaron de la misma manera que se describe para los licores ácidos agotados.

Licores ácidos agotados: se utilizaron reactivos grado analítico marcas Baker y Merck y soluciones patrón preparadas a partir de pastillas marca Metrepack.

La determinación de pH, conductividad eléctrica, densidad y sólidos suspendidos totales se llevó a cabo según APHA, AWWA y WPCF (1985).

Curvas de neutralización: después de calibrar el potenciómetro con soluciones amortiguadoras de pH 7 y 4, se introdujo el electrodo de vidrio/calomel en vasos de precipitados de 100 mL, que contenían 25 mL de muestra y un imán de agitación y se colocaron sobre un agitador magnético. Por medio de una bureta de 50 mL, se añadió gradualmente una solución de NaOH de normalidad conocida (1,565N), valorada por triplicado utilizando biftalato de potasio según Ayres (1970), y se mantuvo una agitación vigorosa y constante. Se trazaron las curvas de neutralización.

Para determinar las cantidades necesarias de NH_3 y CaO con el objeto de neutralizar los licores, se prepararon soluciones 1.5N (suspensión en el caso CaO). Se añadieron gradualmente las cantidades suficientes para alcanzar pH 7, manteniendo una agitación vigorosa y constante.

Análisis cualitativos (difracción y fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica): se obtuvo una muestra sólida neutralizando 250 mL de licores con NaOH 1.5N hasta alcanzar un pH 11, de acuerdo con el procedimiento descrito para las curvas de neutralización. Los precipitados se filtraron al vacío con papel "Whatman" de poro fino, colocados en embudos Büchner, al vacío. Los filtrados se colectaron y evaporaron a 105°C , y los sólidos cristalinos obtenidos se molieron en un mortero de ágata, al igual que los precipitados previamente secados.

Para el análisis de fluorescencia de rayos X, ambas fracciones se mezclaron homogéneamente por separado, utilizando 1 g de cada muestra molida, con 2 ó 3 g de tetraborato de litio. Posteriormente se colocaron en crisoles de platino y se fundieron en la mufla a 1100°C por 3 minutos. Los crisoles se manejaron con pinzas de cromo-níquel o níquel puro y guantes de asbesto. Para evitar el rompimiento de la pastilla al solidificar, el fundido se vació inmediatamente sobre una base plana de porcelana, colocada sobre una parrilla con graduación de temperatura alta ($\approx 250^\circ\text{C}$). Se corrieron los espectros de las pastillas en un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X Philips modelo 1410, a 40 kV y 40 mA.

Para el análisis por difracción de rayos X se montaron las muestras molidas, con ayuda de una espátula, sobre portaobjetos cortados a la mitad y esmerilados de un lado, formando capas finas y homogéneas. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos X, marca Philips, y las condiciones del equipo fueron de 40 mA y 40 kV.

Para el barrido con el microscopio electrónico se compactaron los sólidos mecánicamente en seco, formando un área plana para la incidencia de los electrones. Se utilizó un microscopio Jeol 35 C y un sistema de análisis por energía dispersiva Tracor. El voltaje aplicado fue de 15 kV.

Análisis de metales: se cuantificaron en los licores los metales que conforman a los hierros y aceros: Fe, Cr, Mn, Al, Cu, Mg, Ca, Ti, Ni, Na y aquellos que se utilizan en otros procesos de la planta y que, desde un punto de vista ecológico, pueden ser importantes: K, Zn y Pb.

Determinación de hierro total soluble: se prepararon diluciones 1/25 000 de las muestras, por dilución sucesiva 1/100 y 1/250 añadiendo 1 mL de H_2SO_4 concentrado

(95-98%) antes del último aforo para ajustar la concentración de ácido a 0.14N (Pinta 1972). Se hicieron las determinaciones en un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Spectraa 400 tomando 10 lecturas de absorbancia para cada muestra y estándar.

Determinación de sodio y potasio por fotometría de flama: se prepararon soluciones estándar en intervalos de 0-2 meq/L de K y 0-5 meq/L de Na. Las muestras se diluyeron 1/10 para determinar potasio y 1/100 para determinar sodio. Se leyeron los valores de emisión de los estándares y muestras en un fotómetro de flama marca Corning 400.

Determinación de metales por absorción atómica: el análisis de metales se realizó de acuerdo con las condiciones especificadas en los manuales de los espectrofotómetros de absorción atómica Perkin-Elmer (1982) y Varian (1989), utilizando el espectrofotómetro Varian Spectraa 400.

Los estándares se prepararon de manera que las concentraciones de ácido sulfúrico y hierro fueran muy similares a las de las muestras o sus diluciones. Por esta razón, los análisis de Fe y H_2SO_4 debieron preceder a los de los metales y, dado que sus concentraciones variaron muy poco, se tomaron como base los promedios: 5.5% w/v Fe y 1.2N H_2SO_4 , de las muestras concentradas. Este procedimiento evitó cometer errores por interferencias de las altas concentraciones de hierro y sulfatos, sin embargo se tuvo especial cuidado en el manejo durante la aspiración de estas soluciones en el sistema capilar del nebulizador por el gran exceso presente de estos dos componentes, especialmente en las determinaciones directas de muestras concentradas.

Los siguientes metales se determinaron en las muestras sin diluir: Al, Co, Cu, Ni, Pb y Ti. Las determinaciones de Cr y Mg requirieron diluciones 1/10, las de Ca 1/25 y las de Mn y Zn, 1/250.

Para determinar Al, Ca, Cr, Mg, Ni y Ti se utilizó una flama de óxido nitroso-acetileno para evitar interferencias químicas por ácido, Fe y otros metales. Las determinaciones de Ca y Mg requirieron de un supresor de ionización (K^+ 2000 ppm). Para todos los metales con longitudes de onda de absorción menores a 250 nm se utilizó una lámpara de deuterio como corrector de fondo para eliminar absorciones no atómicas.

Determinación de sulfatos: se empleó el método turbidimétrico (SARH 1982) utilizando un espectrofotómetro visible marca Zeiss PM2K. La solución acondicionadora se preparó añadiendo, en orden: 300 mL de agua destilada, 75 g de NaCl con agitación hasta su disolución, 30 mL de HCl concentrado, 100mL de etanol 95% y 50 mL de glicerina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros que no cumplen con los límites máximos permisibles de las **aguas de drenaje final** son: pH, Fe, Zn, Mn, Pb y Cr (Tabla I). Los resultados indican una variación considerable tanto en el contenido de metales como en el valor de pH. Ambos parámetros presentan sus valores máximos y mínimos, respectivamente, en las horas en que se desechan al drenaje los licores agotados del área de decapado. Los resultados obtenidos del resto de los parámetros determinados no se reportan dado que mostraron valores muy por debajo de los límites permisibles o no se detectaron.

TABLA I. RESULTADOS DE ANÁLISIS DE AGUAS DE DRENAJE

Primer muestreo										
	<i>pH</i>	<i>Cr</i> mg/L	<i>Pb</i> mg/L	<i>Fe</i> mg/L	<i>Zn</i> mg/L	<i>Mn</i> mg/L	<i>Cd</i> mg/L	<i>Al</i> mg/L	<i>Ni</i> mg/L	<i>Cu</i> mg/L
\bar{X}	4.3	0.43	vest	488.8	2.05	4.98	vest	—	—	—
DE	1.9	0.50		674.3	1.83	6.24				
Segundo muestreo										
\bar{X}	3.96	0.80	1.85	2083.3	12.0	16.18	vest	vest	—	—
DE	1.95	1.74	1.56	4551.2	9.71	34.22				
Tercer muestreo										
\bar{X}	2.48	0.31	3.08	791.3	3.8	7.3	—	—	—	—
DE	1.50	0.58	1.51	1499.3	4.3	11.5				
Límites máximos permitidos (SEDUE 1988b)										
\bar{X}	6-9	0.5	0.1	1.0	0.5	2.0	0.2	1.0	2.0	0.5
i	6-9	1.0	0.2	1.2	1.0	2.4	0.4	1.2	2.4	1.0

(vest) Vestigio, el elemento se encuentra en concentraciones muy cercanas al límite de detección del equipo.

(—) No detectado, el elemento se encuentra abajo del límite de detección del equipo.

(\bar{X}) Promedio.

(DE) Desviación estándar.

(i) Valor instantáneo.

Los resultados de los análisis de los **licores agotados** (neutralizados) por fluorescencia de rayos X indican la presencia de gran cantidad de hierro y menores concentraciones de calcio y potasio. Los elementos presentes en cantidades vestigiales no se detectaron. El análisis por barrido realizado en el microscopio electrónico, confirmó la presencia de Fe y S. La difracción de rayos X en las fracciones sólida y soluble mostró la presencia de óxido-hidróxidos de hierro (FeOOH), sulfatos de sodio y de hierro y sulfatos dobles de sodio y hierro. Por lo tanto, la selección de los elementos por cuantificar se realizó con base en el proceso y en la literatura.

La composición de los licores agotados de las diferentes tinajas de decapado es homogénea, sobre todo en lo que respecta a H_2SO_4 y Fe (componentes principales), los cuales se encuentran dentro de los intervalos informados en la literatura para otras industrias del mismo tipo. Sólo el Zn y en menor grado el Ni y Cr se encuentran en concentraciones variables (Tablas II, III y Figuras 5, 6, 7).

Se confirmó la existencia de potasio, plomo y zinc disueltos en los licores. Estos metales generalmente no están presentes en hierros y aceros. No obstante, el potasio puede

TABLA II. PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS Y DE ACIDEZ
EN LICORES AGOTADOS

(fechas de muestreo: 13-21/dic/1989)

Tina no.	pH		C.E.	Densidad	Sol.	H ₂ SO ₄		NaOH
	Dilución		dil. 1/100	20°C	sus. tot.	(20°C)		añadido a pH 7
	1	1/100	mmho/cm	g/mL	mg/L	eq/L	% v/v	g/L
2	0.36	2.19	3.89	1.179	448	1.309	3.5	54.6
2'	0.31	2.12	4.15	1.183	515	1.143	3.1	51.0
3	0.36	2.19	3.51	1.155	420	0.968	2.6	43.0
3'	0.22	2.13	4.02	1.160	670	1.236	3.3	53.0
4	0.29	2.12	3.93	1.172	1441	1.158	3.1	51.3
4'	0.28	2.14	4.03	1.179	510	1.102	3.0	49.5
5	0.37	2.22	3.57	1.184	585	0.912	2.4	42.1
5'	0.16	2.03	4.73	1.177	728	1.465	3.9	64.6
Prom.	0.29	2.14	3.98	1.174	664	1.162	3.1	51.1
DE	0.069	0.055	0.35	0.010	309	0.17	0.45	6.6
%CV	23.6	2.6	8.9	0.9	46.6	14.4	14.4	12.9
muestra de agua de enjuague								
6	3.05	—	1.57 directa	0.997	164	0.0043	0.012	0.17

Prom = promedio
DE = desviación estándar
CV = coeficiente de variación = DE/Prom

C.E. = conductividad eléctrica
Sol. sus. tot. = sólidos suspendidos totales

provenir del detergente TURCO añadido a las tinas (así como al Na). El Pb y Zn pueden provenir de la sección de galvanizado. Otra posibilidad es que estos elementos estén presentes en la chatarra de hierro utilizada para fabricar la varilla, por la composición original de los minerales de hierro.

El Fe soluble se encuentra como una mezcla de Fe(II) y Fe(III). Aunque durante el decapado se forma el Fe(II), éste se oxida paulatinamente a Fe(III). El color verde de la solución original, característico del Fe(II) cambia al amarillo del Fe(III), con una velocidad que depende de la aereación y de la temperatura.

Curvas de neutralización

Al neutralizar el ácido con NaOH, a partir de un pH cercano a 2, se forma un precipitado inicialmente blanco que inmediatamente se torna verde y se oscurece gradualmente hasta adquirir una tonalidad verde azulosa, la cual permanece hasta el punto de neutralidad. Este compuesto probablemente corresponde al hidróxido ferroso hidratado y se torna café rojizo al momento de entrar en contacto con el aire, pues el Fe(II) se oxida a

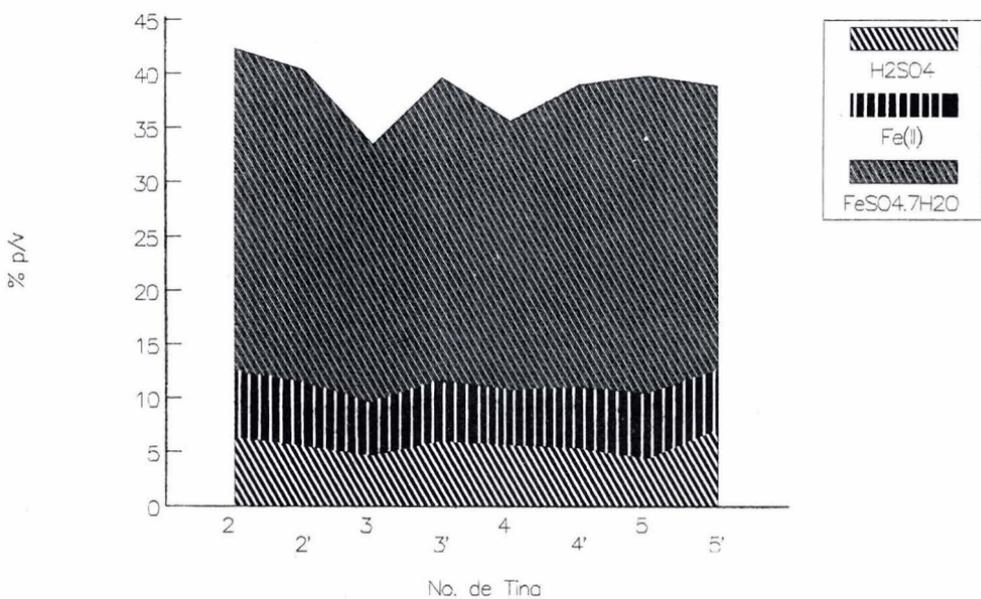


Fig. 5. Porcentajes de ácido y hierro en licores agotados

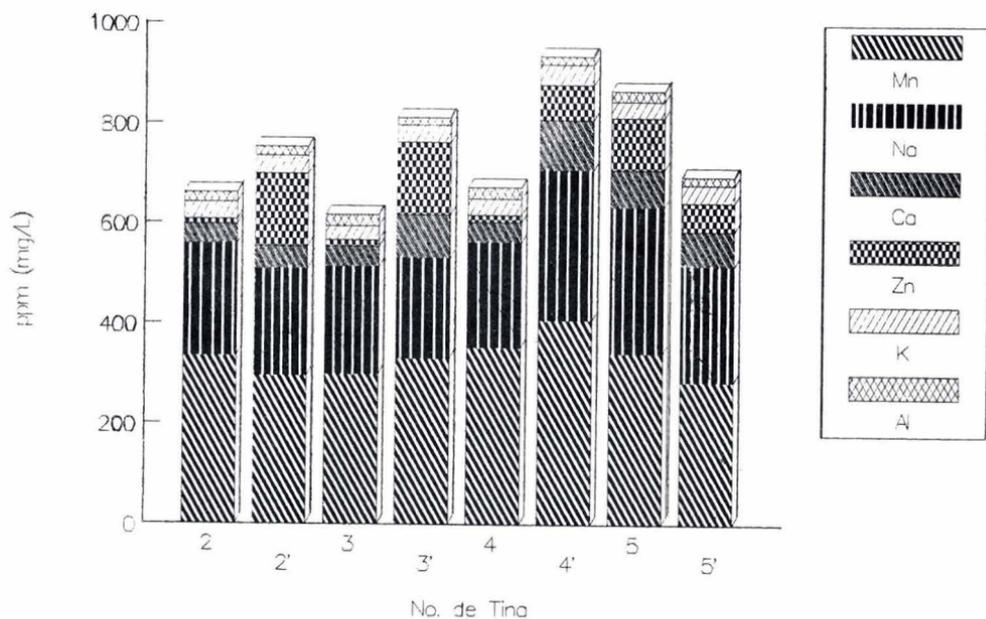


Fig. 6. Metales huella más abundantes en licores agotados

TABLA III. CONTENIDO DE METALES EN LICORES AGOTADOS

<i>Tina</i> <i>no.</i>	<i>Fe</i> <i>total</i> % p/v ± 0.2	<i>FeSO</i> ₄ <i>7H</i> ₂ <i>O</i> % p/v ± 1	<i>Mn</i> ppm ± 7	<i>Na</i> ppm ± 10	<i>Ca</i> ppm ± 3	<i>Zn</i> ppm ± 1	<i>K</i> ppm ± 1	<i>Pb</i> ppm ± 0.8
2	6.0	29.9	335	223	40	10	33	11.5
2'	5.8	28.9	296	212	46	145	35	12.4
3	4.8	23.9	300	212	42	12.5	27	12.1
3'	5.6	27.9	330	200	87	145	34	11.9
4	5.0	24.9	353	208	41	15	33	12.1
4'	5.6	27.9	409	298	100	70	42	12.4
5	5.9	29.4	342	292	74	105	32	12.1
5'	5.3	26.4	284	232	70	57.5	35	23.9
Prom	5.5	27.4	331	234	62.5	70	33	13.6
DE	0.4	2.0	37	36	21	53	3	3
% CV	7.3	7.3	11.2	15.4	35.1	75.9	11.5	28.9
muestra de agua de enjuague								
6	mg/L 89.9	mg/L 447.6	15	120	17	± 0.01 0.34	20	nd
muestra de agua de enjuague								
<i>Tina</i> <i>no.</i>	<i>Al</i> ppm ± 1	<i>Cr</i> ppm ± 1.5	<i>Ni</i> ppm ± 1	<i>Mg</i> ppm ± 0.1	<i>Co</i> ppm ± 0.08	<i>Ti</i> ppm	<i>Cu</i> ppm	
2	20.2	8.9	5	2.2	0.78	< 1	< 0.01	
2'	17.9	10.2	6	2.0	1.14	< 1	< 0.01	
3	23.8	14.4	8	2.4	0.45	< 1	< 0.01	
3'	15	9.3	5	2.5	0.57	< 1	< 0.01	
4	22.8	20.9	16	2.3	0.83	< 1	< 0.01	
4'	15.3	17.0	13	2.2	1.04	< 1	< 0.01	
5	20.7	11.2	8	2.1	0.78	< 1	< 0.01	
5'	17.3	16.7	7	1.8	1.05	< 1	< 0.01	
Prom	19.1	13.6	8.5	2.2	0.8	< 1	< 0.01	
DE	3	4	3	0.2	0.2	< 1	< 0.01	
% CV	16.1	30.0	43.6	9.5	27.1			
muestra de agua de enjuague								
6	nd	nd	nd	0.5	nd	< 1	< 0.01	

Prom = promedio

DE = desviación estándar

CV = coeficiente de variación = DE/Prom

nd = no detectado

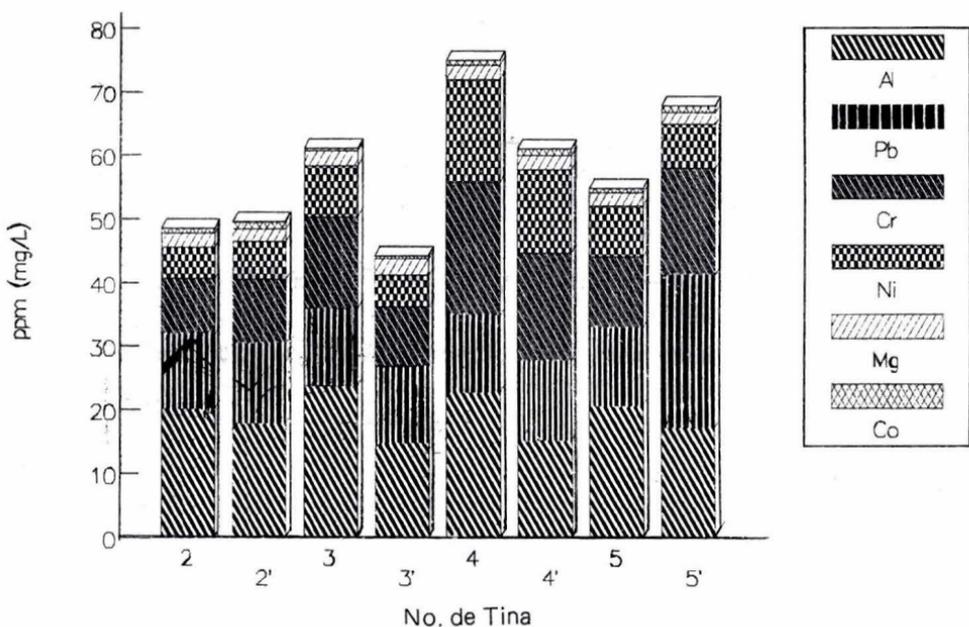


Fig. 7. Metales huella menos abundantes en licores agotados

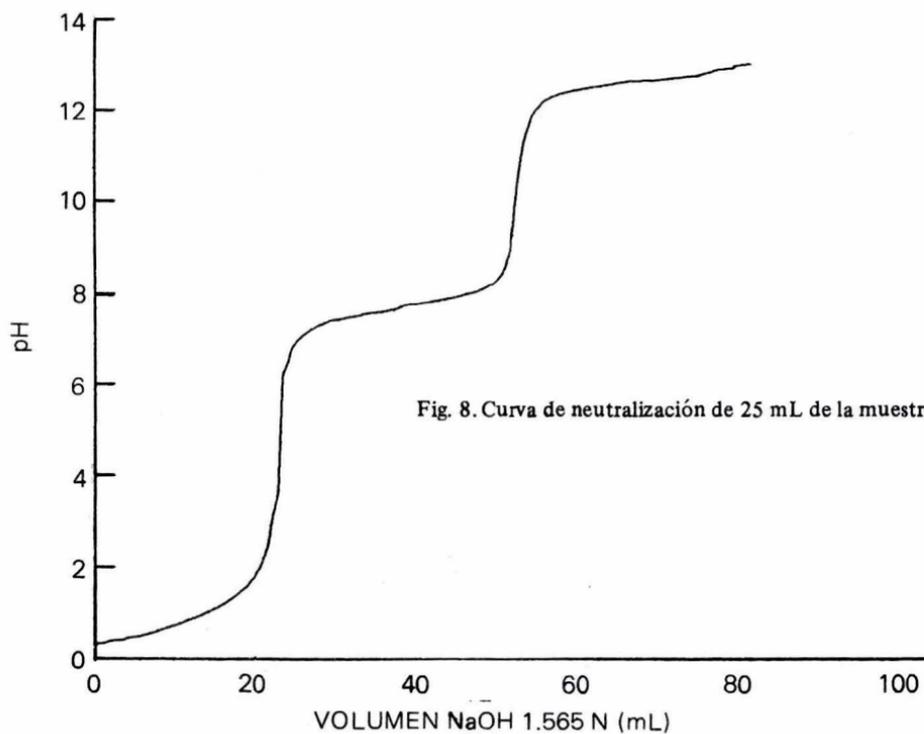
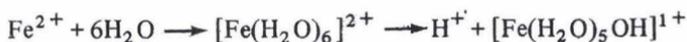


Fig. 8. Curva de neutralización de 25 mL de la muestra 5'

Fe(III) y forma los óxidos-hidróxidos característicos de la oxidación del hierro metálico en contacto con humedad y aire (FeOOH y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Cotton y Wilkinson 1976).

Al trazar las figuras de volumen añadido de NaOH vs pH se obtuvieron gráficas del tipo de la figura 8. Se puede observar que existen dos cambios bruscos de pH, que corresponden respectivamente a la neutralización de los protones provenientes del ácido sulfúrico y a los que se generan por la hidrólisis del Fe(II):



la reacción puede continuar para generar otro protón hasta que precipita el óxido respectivo (Huheey 1981).

La neutralización del ácido sulfúrico no ocurre a pH 7, como cabría esperar para un ácido fuerte puro en solución acuosa, sino que se desplaza a un pH de aproximadamente 4.2, por la presencia del Fe(II). Esto implica que, si se desea neutralizar los licores a pH 7, además de hacerlo con el ácido sulfúrico presente, es necesario neutralizar parte de los protones procedentes de la reacción de hidrólisis del Fe(II).

Haciendo cálculos utilizando los volúmenes de NaOH añadidos a pH 4.2 y 7, se requiere añadir un exceso de cerca de 2.5 mL de NaOH 1.565N por cada 25 mL de muestra después de neutralizar el ácido sulfúrico, para alcanzar un pH de 7. Esto resulta en aproximadamente 6.3 g de NaOH en exceso por cada L de muestra de licor agotado u 81 Kg por cada tina de 13,000 L de licor agotado. Por lo tanto al neutralizar a pH 7 resulta una sobrestimación de la concentración del ácido de 0.16N.

En la tabla II se muestra que en promedio se requiere de 51.1 g de sosa por L de licor agotado, i.e., aproximadamente 660 kg por tina de ácido.

Se calcularon las concentraciones de ácido sulfúrico en las muestras a partir de los volúmenes de NaOH 1.565N necesarios para alcanzar un pH de 4.2.

Si se compara el promedio de pH de diluciones 1/100 de los licores agotados (pH=2.14), con el promedio de los equivalentes/L de ácido sulfúrico (1.162N), se puede calcular el porcentaje de ácido sulfúrico disociado químicamente activo en dicha dilución:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ disociado} = 10^{-2.14} / (1.162/100) \times 100 = 62.3\%$$

En caso de que la concentración de ácido se hubiese calculado a partir del pH, se habría obtenido un valor de 0.72N, que es mucho menor al real (1.162N). Si se hubiese empleado con rigor la ecuación de equilibrio de la segunda disociación y su constante, se habría obtenido una concentración de ácido de aproximadamente 0.9N. Aún a diluciones 1/1000 se obtienen desviaciones de cerca del 8% en los cálculos teóricos de concentración.

También se calcularon las cantidades de sosa necesarias para neutralizar los protones producidos por la hidrólisis del hierro (II), restando al volumen del segundo punto de equivalencia (pH de 10.1), el volumen de sosa empleado para neutralizar el ácido sulfúrico

TABLA IV. NEUTRALIZACIÓN DE 50 mL DE LICOR AGOTADO

(muestra 2')

Parámetro	NaOH 1.565N (a pH 7)	NH ₃ 1.52N (a pH 7)	CaO 1.5N (a pH 7)	NaOH 1.565N (a pH 11)
Vol. Gastado (mL)	40.75	73.8	110	—
Precipitado (g/L)	23.4	15.4	232.2	107.6
Sólidos disueltos (g/L)	269.2	254.6	142.8	222.8
Suma total sólidos (g/L)	292.6	270	375	330.4

(primer punto de equivalencia, a pH 4.2). De esta manera se obtienen normalidades aproximadas de 1.7-1.8N. Esto indica que 5.5% Fe(II) (=0.98 M) (ver Tabla III) al precipitarse libera cerca de 2M de H⁺.

Con el fin de explorar las condiciones que se requieren para aplicar la neutralización en el manejo de los licores ácidos, se realizaron experimentos con una de las muestras (2') utilizando NH₃ y CaO. Los resultados se informan en la tabla IV y pueden extrapolarse para el resto de las muestras, ya que todas contienen cantidades similares de ácido y hierro (II).

Se pudo confirmar que el amoníaco y la cal viva, son álcalis menos eficientes que la sosa, puesto que se gastaron mayores cantidades que en la neutralización con NaOH. Cuando se utiliza cal, se incrementa la cantidad de sólidos, ya que, junto con los óxidos e hidróxidos de los metales presentes, se precipita el sulfato de calcio. En el caso del amoníaco aparecen menos sólidos que con la sosa, porque se forma el complejo muy soluble de amonio y hierro, Fe(NH₄)₂ (SO₄)₂ (Cotton y Wilkinson 1976). El precipitado proveniente de la neutralización con CaO resulta ser el de mayor contenido de humedad y de más difícil manejo.

EVALUACIÓN DE OPCIONES

La figura 9 muestra un esquema de las opciones viables de tratamiento de los licores ácidos desechados por la industria.

El hecho de implantar un sistema de reciclado del ácido (paso 2) implicaría un ahorro mínimo de 40% del ácido utilizado en el proceso de decapado.

La mayor parte del ácido sulfúrico que se pierde al arrojar los licores ácidos al desagüe, se podría recuperar con un sistema de reciclado. La cantidad diaria que se pierde en las condiciones actuales, se puede calcular con base en la concentración del ácido en el licor gastado, el volumen de cada tina y la cantidad de tinas que se desechan diariamente (los mililitros de ácido por litro de licor gastado se calculan, a su vez transformando el promedio de la normalidad del ácido en los licores agotados a porcentaje v/v*, con ayuda de la densidad del ácido puro):

*volumen/volumen.

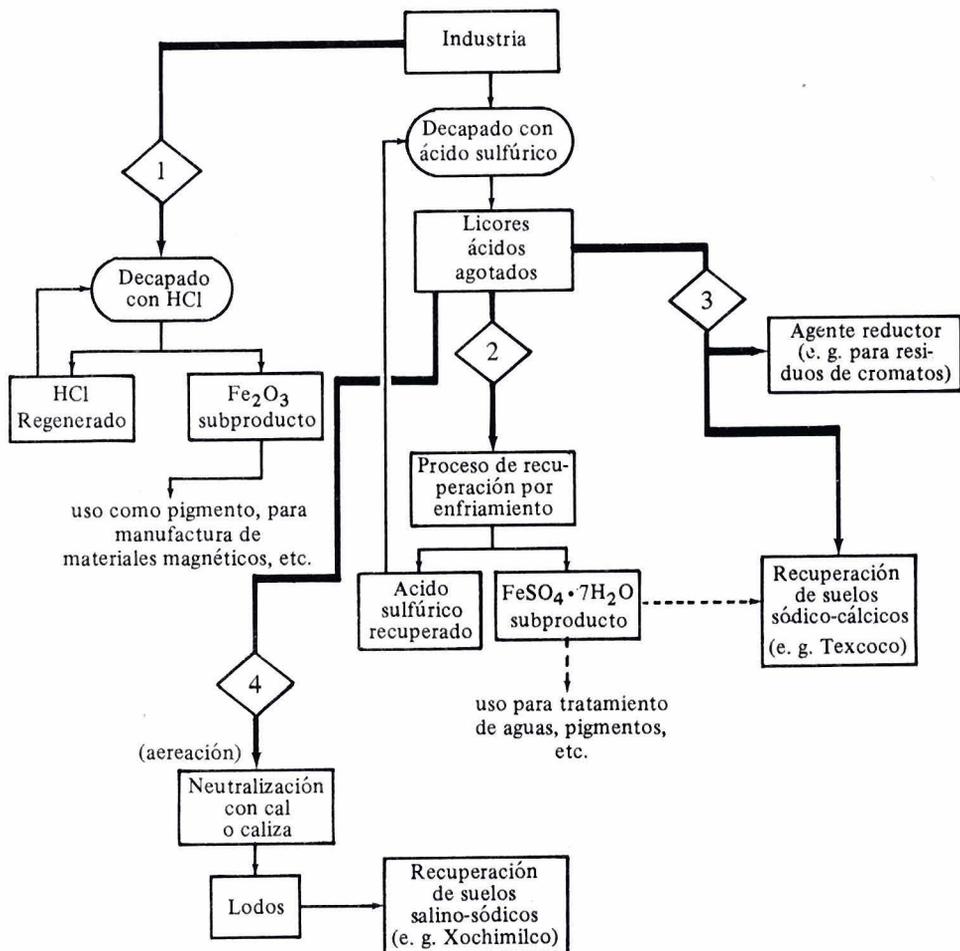


Fig. 9. Opciones viables de tratamiento de los licores ácidos agotados de la industria de acabados de hierro

$$(31 \text{ mL ácido/L licor}) \times (3.5 \text{ tinas/día}) \times (13,000 \text{ L/tina}) = 1,411 \text{ L ácido/día} \approx 36,686 \text{ L mensuales} = 440,232 \text{ L anuales}$$

Según fue informado por la planta, la concentración original del ácido sulfúrico en el licor de decapado es de aproximadamente 10% v/v. Si se compara con la concentración de ácido determinada en los licores agotados de 3.1% v/v (Tabla II), se encuentra que la cantidad que se tira, antes calculada, representa más del 30% de la cantidad original de ácido.

Si se considera, además, que en la recuperación del ácido se puede separar 45% del hierro total presente (5.5% w/v), como sulfato ferroso, la cantidad de Fe que se obtendría sería:

$$0.45 \times (5.5 \text{ kg}/100 \text{ L licor}) \times 3.5 \times (13,000 \text{ L}/\text{día}) = \\ 1.13 \text{ ton Fe}/\text{día} = 5.63 \text{ ton de FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O al día}$$

En el caso de seleccionar la opción de neutralización, utilizando cal viva (CaO) (hasta pH = 7), se involucraría el siguiente gasto de cal (Tabla IV):

$$(1.5/2 \text{ mol CaO}/\text{L}) \times (56 \text{ g CaO}/\text{mol}) \times (0.110 \text{ L}/0.05 \text{ L licor}) \times \\ \times 3.5 \times (13,000 \text{ L licor}/\text{día}) = 4.2 \text{ ton CaO diarias}$$

y la generación de:

$$(232.2 \text{ g precipitado}/\text{L licor}) \times 3.5 \times (13,000 \text{ L licor}/\text{día}) = \\ 10.6 \text{ ton lodos secos}/\text{día}$$

En la práctica, por la alta retención de humedad de estos sólidos, resultaría muy difícil secar totalmente los lodos producidos. En consecuencia se obtendrían mayores cantidades de lodos, difíciles de manejar y transportar. Adicionalmente habría que considerar que a pH 7, no precipitan todos los metales presentes y, por lo tanto, la fase líquida resultante contendría iones metálicos en concentraciones que podrían aún no cumplir las normas de SEDUE (1988a, b) o dificultarían su uso como agua de reciclado.

Al aerear la solución durante el proceso de neutralizado se facilitarían la oxidación del hierro II a III. Esto favorecería la precipitación de los metales a valores menores de pH, dado que los óxidos de Fe(III), FeO-Fe₂O₃ según Hoak y Sindlinger (1949), tienen constantes de hidrólisis mayores y precipitan por lo tanto a valores de pH menores que los hidróxidos de Fe(II).

Como evidencia de esta hipótesis y de la utilización de los licores agotados como agente reductor de cromatos (paso 3), Bazúa y Miyasako (1988), añadieron licores ácidos de la industria en estudio a residuos del cementerio de Cromatos de México, S.A. y obtuvieron altas eficiencias en la reducción de Cr(VI) a Cr(III). Además señalan que es suficiente la adición posterior de cal hasta pH 8 para insolubilizar la mayor parte de los metales presentes en la mezcla.

La solución de neutralización involucra el estudio de opciones viables para la disposición de los lodos. Por ejemplo, se podrían utilizar como recuperadores de suelos salinos-sódicos pobres en calcio, como son los de Xochimilco.

La neutralización con NH₃, aunque resulta atractiva por la formación de menor cantidad de sólidos, no es recomendable ya que los sulfatos de amonio y de hierro-amonio se mantienen en solución en concentraciones altas, contaminando así las aguas superficiales al provocar su eutroficación (crecimiento desmedido de flora acuática y consumo excesivo de oxígeno, que elimina otras formas de vida).

CONCLUSIONES

Al analizar conjuntamente los datos analíticos, con la información de la primera parte del trabajo, la opción más adecuada continúa siendo la implantación del sistema de recuperación de ácido agotado (paso 2 en la Figura 9), que aunque requiere de cierta in-

versión inicial, a mediano plazo constituye la opción más barata para la solución del problema de contaminación por licores de ácido sulfúrico.

El sulfato ferroso podría venderse para fines industriales o utilizarse para la recuperación de suelos sódicos ricos en carbonatos de calcio, como son los de Texcoco.

La implantación de un sistema de decapado y regeneración de HCl (paso 1, Figura 9) no es muy recomendable, para el caso de la industria estudiada y en general para todas las industrias nacionales, porque los volúmenes de ácidos que manejan son menores a los necesarios para que su implantación resulte económicamente viable (Seyler *et al.* 1974).

La opción de utilización directa de los licores para recuperar suelos como los de Texcoco (paso 3, Figura 9), requiere de estudios específicos (que se están realizando ya para una zona del ex-lago, con resultados prometedores), para determinar dosis de aplicación y asegurar la inocuidad de los metales pesados contenidos en éstos. Una estimación del tiempo requerido de recuperación del área total del ex-lago de Texcoco, tomando en cuenta la producción anual de licores agotados, es de 65 años. Por lo tanto, aunque dicha opción resulta evidentemente temporal, su utilización garantiza la solución del problema por un largo tiempo, mientras se adoptan las medidas y equipos necesarios para llevar a cabo cualquiera de las demás opciones.

Otra opción temporal que resulta atractiva es la utilización de los licores como agente reductor de desechos ricos en cromatos y otros agentes contaminantes fuertemente oxidantes.

Se deja como última opción la neutralización con cal (paso 4, Figura 9), que resuelve parcialmente el problema de contaminación, dado que elimina la acidez pero genera nuevos residuos de difícil manejo. En principio, estos residuos podrían utilizarse en la recuperación de suelos sódicos pobres en calcio, con los estudios específicos pertinentes.

AGRADECIMIENTOS

A los ingenieros Rufino Lozano y Federico Manríques del Instituto de Geología de la UNAM, por los análisis de fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica, respectivamente. A la técnica Beatriz Gómez Looch por las determinaciones de difracción de rayos X en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM. A la M. en C. María Eugenia Colsa y a la Q. Ana María Rocha por la ayuda en ciertos estudios de absorción atómica.

REFERENCIAS

- APHA, AWWA, WPCF (1985). *Standard methods for the examination of water and waste water*. 16a. edición, Washington. pp. 95, 467.
- Ayres G.H. (1970). *Análisis químico cuantitativo*. Harla, México, p. 634, 703.
- Bazúa R.E. y Miyasako E. (1988). *Proyecto ejecutivo para la estabilización de los residuos de "Cromatos de México, S.A." en Tultitlán, Edo de México*. Facultad de Química, UNAM, México, 149 p.

- Cotton y Wilkinson (1976). *Basic inorganic chemistry*. Wiley, Nueva York, pp. 399-402.
- ECE (Economic Commission for Europe) (1981). *Low-waste and non waste technology in the iron and steel industry*. United Nations, Nueva York, pp. 52-68.
- Gutiérrez M.E. (1982). *Estudio del contenido de iones inorgánicos y sus interacciones en suelos y plantas de los distritos de riego 03 y 88*. Tesis Maestría. Facultad de Química, UNAM, México, 251 p.
- Gutiérrez-Ruiz M.E., Castillo-Blum S. y Rosales-Aguilera E. (1989). Chromate contamination north of Mexico City. Proposal for a solution. *Industry and Environment, UNEP 12*, 51-56.
- Haubrich F.G. (1976) Aufbereitung von verbrauchten Schwefelsäure und Saurebeizlösungen [Tratamiento de licores de decapado de ácido sulfúrico y clorhídrico]. *Fachberichte 14*, 119-126.
- Hessenberg W.C.F. (1956). The disposal of waste in the iron and steel industry. Conference at Sheffield University, Society of Chemical Industry, Nueva York, pp. 59-62.
- Hoak R.D., Lewis C.J., Sindlinger C.J. y Klein B. (1948). Pickle liquor neutralization—economic and technologic factors. *Ind. Eng. Chem. 40*, 2062-2067.
- Hoak R.D. y Sindlinger C.J. (1949). New technique for waste pickle liquor neutralization. *Ind. Eng. Chem 41*, 65-70.
- Hoak R.D. (1952). Liquid industrial wastes: steel industry. *Ind. Eng. Chem. 44*, 516-520.
- Huheey J.E. (1981). *Química inorgánica*. Harla, México. 604 p.
- Jenkins D.P. y Lewis B. (1986). Method and apparatus for removing materials in solid form from solutions. *Patent PCT International, WO 8600025 A1*. 21 p.
- Kobayashi T. (1976). Development of recycling system for spent sulfuric acid. *Chem. Econ. Eng. Rev. 8*, 42-48.
- Linke W.F. (1958). *Solubilities—inorganic and metal—organic compounds*. D. Van Nostrand, Nueva Jersey, Vol. 1, 4a. edición. pp. 1046-1053.
- Lyman T. (Ed) (1964). *Metals handbook*. American Society of Metals, Ohio, Vol. 2, 7a. edición, pp. 346-356.
- Nemerow N.L. (1977). *Aguas residuales industriales—teorías aplicaciones y tratamiento—* Blume. Madrid, pp. 409-411.
- Niecko J. (1987). Recovery of ferrous sulfate and sulfuric acid from spent pickle liquor of the steel industry. *Conserv. Recyc. 10*, 309-314.
- Perkin-Elmer (1982). *Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry*. Connecticut USA, pp. 9.1-9.7, Fe, Co, Cr, Zn, Mn, Pb, Ca, Mg, Al, Ni, Ti, Cu.
- Pinta M. (1972). *Spectrometrie d'absorption atomique*. Masson, París. 661 pp.
- Pizarro F. (1975). *Drenaje agrícola y recuperación de suelos salinos*. Editorial Agrícola Española, Madrid, pp. 142-155.
- Richmond J.T. (1956). Disposal of waste acid special reference to waste sulfuric acid. Conference at Sheffield University, Society of Chemical Industry, Nueva York, pp. 113-118.
- Rohlich G.A. y Stewart K.M. (1967). *Eutrophication: a review*. Water Qual. Contr. Board, California USA, pub. nr. 34.

- Sales R. y Sulzer C. (1981). Le procedé de échange d'ions en circulation alternée. *Galvano-Organos* 50, 517, 683-685.
- Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (SARH) (1982). *Técnicas de análisis físico-químicas para aguas*. 5a. edición, Dirección General de Usos del Agua y Prevención de la Contaminación, México, p. 37, 233.
- Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) (1988a). Norma Oficial NTE-CCA-013/88, 4 de agosto. Diario Oficial de la Federación. México, D.F.
- Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) (1988b). Norma Oficial NTE-CCA-017/88, 19 de octubre. Diario Oficial de la Federación. México, D.F.
- Seyler J.K., Thornton W.E. y Householder M.K. (1974). *Sulfuric acid and ferrous sulfate recovery from waste pickle liquor*. Environmental Protection Agency, Office of water Resources Research, EPA-660/2-73-032. EUA, 71 p.
- Specchia V. y Ramondetti G. (1980). Impianti di trattamento e recupero per bagni di decapaggio con ácido sulfúrico. *AES* marzo, 39-46.
- Udoenko G.D. (1985). Vías para la elevación de la productividad de las plantas cultivadas en suelos salinizados. *Cienc. Agr.* 24, 78-84.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1978). *Recovery of spent sulfuric acid from steel pickling operations*. EPA Environmental Research Information Center, EPA-625/2-78-017, EUA.
- Varian (1989). *Analytical methods for flame spectroscopy*. Varian Techtron, Springvale, Australia.