



DIAGNÓSTICO DE PROCESO Y CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS EN LA INDUSTRIA DE RECUBRIMIENTOS METÁLICOS EN EL SUR DEL VALLE DE ABURRA

Casos de estudio: Galvanizado en caliente y Cobreado

RED UNALMED PARA LA SOSTENIBILIDAD AMBIENTAL

Sede Medellín



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

PARTICIPANTES DEL PROYECTO

FACULTAD DE MINAS

LUZ MARINA OCAMPO CARMONA
Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales

Ingeniera química, Maestría y doctorado en Ingeniería metalúrgica y de materiales. Experiencia en el aprovechamiento de residuos y efluentes mineros, urbanos e industriales. Investigadora principal.

DARIO DE JESUS GALLEGO
Grupo Bioprocesos y Flujos Reactivos

Ingeniero Químico, Magister en Ingeniería Ambiental. Experiencia en tratamiento de aguas residuales. Coinvestigador.

ELIZABETH CARVAJAL FLÓREZ
Grupo Posgrado en Aprovechamiento de Recursos Hidráulicos

Ingeniera Ambiental, Especialista en Salud Ocupacional, Magister en Ingeniería, Doctora en Ingeniería de Recursos Hidráulicos. Experta en gestión de residuos. Coinvestigadora.

DIANA ARROYAVE
Grupo Oceánicos

Ingeniera Química, Maestría en Ingeniería: Materiales y Procesos. Estudiante de doctorado en Ciencias del Mar. Experta en muestreo y análisis de efluentes. Coinvestigadora.

PAULA ANDREA SUÁREZ VANEGAS
Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales

Ingeniera Química. Especialista en Diseño de Procesos Químicos. Estudiante de maestría en Recursos Hidráulicos. Coinvestigadora.

ÁNGEL SAMIR DÍAZ PEDRAZA
Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales, CTM

Ingeniero Químico. Estudiante de Maestría en Ingeniería: Materiales y Procesos. Coinvestigador.

FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS

LUIS JAIRO TORO
Grupo Teledetección y Manejo Forestal
Instituto de Estudios Ambientales

Ingeniero Forestal, Magister en Geomorfología y Suelos, Doctor en Ciencias Forestales e Ingeniería de Recursos Naturales. Experto en el análisis de firmas espectrales y Georreferenciación. Coinvestigador.

INSTITUTO DE ESTUDIOS AMBIENTALES

SENIDE PIZARRO LONDONO
Grupo Teledetección y Manejo Forestal
Instituto de estudios ambientales

Estudiante de Ingeniería Forestal. Coinvestigadora.

FACULTAD DE CIENCIAS

ANGELINA HORMAZA
Grupo: Síntesis, Reactividad y Transformación de Compuestos Orgánicos, SIRYTCOR

Licenciada en Química, Magister en Química Orgánica, Doctora en Ciencias Químicas. Experta en análisis químico de efluentes. Coinvestigadora.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN

2. GENERALIDADES DE LOS PROCESOS

- 2.1. Descripción del proceso de recubrimiento electrolítico de cobre
- 2.2. Descripción del proceso de galvanizado en caliente

3. CASOS PRÁCTICOS EN EL SUR DEL ÁREA METROPOLITANA DEL VALLE DE ABURRÁ

- 3.1. Diagnóstico de los residuos generados de un proceso de recubrimiento electrolítico de cobre
 - 3.1.1 Residuos generados: Recubrimiento electrolítico de cobre
 - 3.1.2 Manejo de residuos: Recubrimiento electrolítico de cobre
- 3.2. Diagnóstico de los residuos generados y planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) del proceso de galvanizado en caliente
 - 3.2.1 Residuos generados: Galvanizado en caliente
 - 3.2.2 Planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR): Galvanizado en caliente

4. PARÁMETROS MÍNIMOS REQUERIDOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE VERTIMIENTOS

5. PELIGROSIDAD DE REACTIVOS EMPLEADOS EN LOS PROCESOS DE RECUBRIMIENTOS METÁLICOS

6. MEDIDAS DE MINIMIZACIÓN PARA RESIDUOS/SUBPRODUCTOS GENERADOS EN LA INDUSTRIA DE RECUBRIMIENTOS METÁLICOS

7. ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS DE SOLUCIÓN

- 7.1. Tratamiento de aguas residuales
- 7.2. Valorización de residuos sólidos

8. RECOMENDACIONES

REFERENCIAS

1

INTRODUCCIÓN

En el Área Metropolitana del Valle de Aburrá (AMVA) hay una gran cantidad de industrias de recubrimientos metálicos, entre los que se destacan el galvanizado en caliente, cobreado, niquelado, cobreado y joyería. Este tipo de industrias se han caracterizado por ser una fuente de generación de residuos sólidos, líquidos y gaseosos, muchos de ellos tóxicos, debido a la presencia de metales pesados en las aguas de proceso, compuestos cianurados y a la emanación de vapores, provenientes de los procesos realizados (Álzate, Oquendo, & Muñoz, 2004). Un proceso típico de recubrimiento se compone de pasos operativos como la limpieza o desengrase, enjuague y decapado (Shi et al., 1997), en el cual se utiliza una combinación de soluciones corrosivas, metálicas y químicas en varias de esas etapas.

Esta cartilla recoge el diagnóstico realizado en los procesos productivos, generación de residuos sólidos y efluentes a dos empresas de recubrimientos metálicos del sur del AMVA: una del sector de galvanizado en caliente (recubrimiento de zinc) y la otra empresa (cobreado). A pesar de pertenecer al mismo sector económico se logró establecer diferencias claras en sus procesos productivos y en sus cargas contaminantes.

Este tipo de industrias generalmente se caracterizan por la generación de grandes cantidades de aguas residuales, lo que conlleva a la implementación de una serie de procesos de tratamiento de las mismas en las empresas, con el objetivo de cumplir el artículo 13 de la resolución 0631 de 2015; normativa legal vigente en Colombia en la cual se establecen los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015). En las empresas estudiadas, la industria de cobreado emplea baños alcalinos cianurados, que consisten esencialmente en una solución de cianuro de cobre (CuCN) en un cianuro de metal alcalino y baños ácidos con ácido sulfúrico (H_2SO_4), los cuales se efectúan a partir de una solución de sulfato de cobre (CuSO_4) y ácido sulfúrico fundamentalmente (Díaz Mayorga, 2010). Por su parte el galvanizado en caliente emplea productos químicos tóxicos, como cianuros, ácidos (p. eje., HCl y H_2SO_4) y alcalinos, que se usan ampliamente en las etapas de limpieza y revestimiento. De ahí que los efluentes provenientes de estas etapas contiene altas cantidades de iones metálicos, lo que crea una gran preocupación no solo por la posibilidad de incumplir la normativa de vertimientos, sino también porque los metales pesados son no biodegradables, altamente tóxicos y probablemente carcinogénicos (Dermentzis, Christoforidis, & Valsamidou, 2011) si entran en contacto con el hombre y otros seres vivos.

El diagnóstico de ambas empresas estuvo enmarcado dentro del proyecto “Red Unalmed para la Sostenibilidad Ambiental” código Hermes 44547 apoyado por la Convocatoria Nacional para el Fomento de Alianzas de Investigación Creación Artística e Innovación de la Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, en el cual se logró evidenciar una desconexión entre los procesos productivos, los conocimientos teóricos y el manejo de residuos en estas industrias, mediante la caracterización de los procesos de recubrimiento y de las aguas residuales allí generadas, permitiendo así la formulación de medidas de manejo enfocadas a la prevención y control de la contaminación generada por dichos procesos, además de realizar una caracterización de los vertimientos, la peligrosidad de los reactivos empleados en estas industrias, así como algunas medidas de minimización de residuos, algunos métodos de tratamiento de aguas residuales y valorización de residuos como alternativas de solución.

2

GENERALIDADES DE LOS PROCESOS

Con el fin de contextualizar al lector, a continuación, se describen algunas generalidades de los procesos de recubrimiento electrolítico de cobre y de galvanizado en caliente, así como también de los principales residuos y efluentes generados.

2.1. Descripción del proceso de cobreado

El proceso de recubrimiento electrolítico de cobre o cobreado, como se conoce comúnmente, es uno de los procesos más empleados en el sector galvanoplástico, debido a que se utiliza como recubrimiento final y también como etapa intermedia de otros procesos

como el niquelado, el cromado, el plateado, entre otros (Fundación Entorno, 2000) con el fin de aprovechar sus amplias propiedades anticorrosivas. En la figura 1 se puede apreciar el diagrama general del proceso de este tipo de recubrimiento.

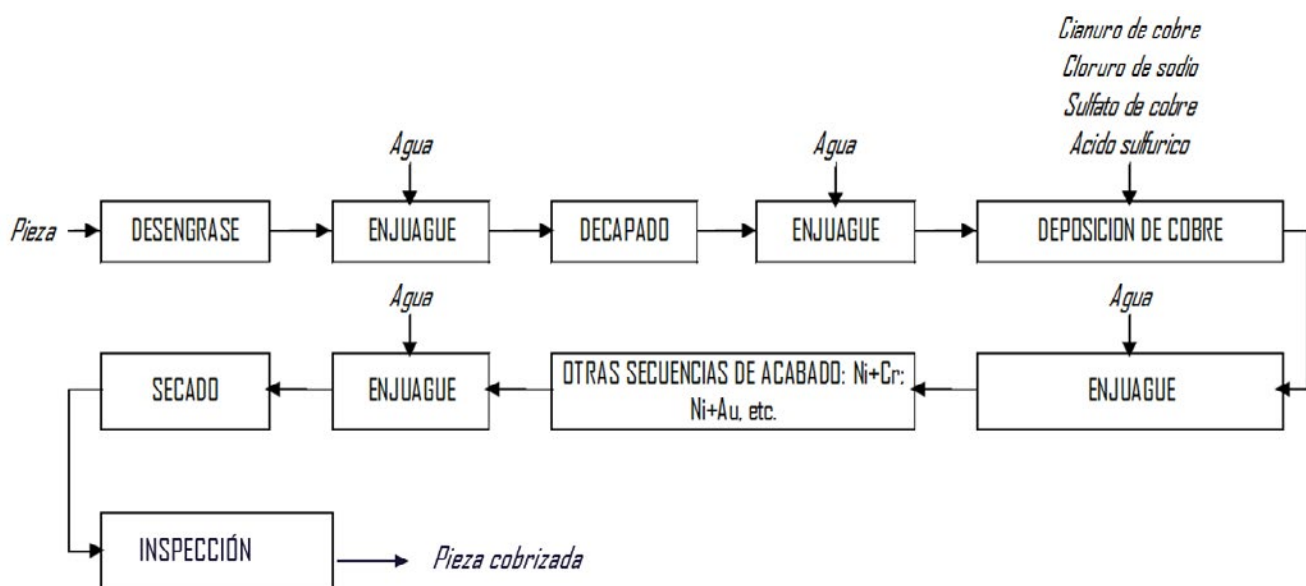


Figura 1. Etapas de proceso del recubrimiento electrolítico de cobre. Tomada de (Fundación Entorno, 2000)

En este proceso, el cobre forma la primera capa en un sistema de capas de recubrimiento, puesto que es fácil de depositar en metales debido a su elevada conductividad; además, la capa de cobre es muy resistente, económica y forma una buena base adhesiva para otros metales. El cobreado puede aplicarse entonces a partir de baños alcalinos cianurados y baños con ácido sulfúrico. En un baño ácido, el sulfato de cobre - CuSO_4 - representa la fuente de iones de cobre que se deposita en la superficie a recubrir. El baño de cobre típico contiene sulfato de cobre, ácido sulfúrico, iones de cloruro y aditivos abrillantadores. El ácido sulfúrico sirve para aumentar la conductividad de la solución y para facilitar la oxidación del ánodo de cobre. El ánodo proporciona los iones

de cobre que se incorporan a la solución mediante reacciones de óxido-reducción, ocurriendo primero la disociación del sulfato de cobre en el baño (Morales Pérez, 2010).

En los baños de cobre ácido, la concentración de iones Cu^{2+} va disminuyendo conforme aumenta el pH; es por ello que este tipo de baños se opera a pH de 4.5 en los cuales la concentración de iones Cu^{2+} es casi constante. Por su parte, los baños alcalinos de cobre cianurado operan a una temperatura elevada y contienen cobre en forma de complejos cianurados. Este tipo de baños generalmente contienen cianuro de cobre, hidróxido de sodio y aditivos de brillo. (Morales Pérez, 2010).

2.2. Descripción del proceso de galvanizado en caliente

La industria de galvanizado en caliente se compone de varias etapas como se puede observar en la Figura 2. Inicialmente la pieza a galvanizar es sometida a un tratamiento químico previo con el fin de eliminar impurezas en la superficie del material y garantizar un óptimo galvanizado (Kuklík & Kudláček, 2016). El desengrase, consiste en la eliminación de contaminantes orgánicos como grasas, aceites e impurezas que estén adheridas en la superficie del material. En el decapado se busca eliminar el óxido presente en la pieza a galvanizar mediante la utilización de ácidos (p. eje., HCl y H₂SO₄), quedando la superficie

de las piezas adheridas con ácidos por lo cual se hace necesario enjuagarlas para evitar que dichos compuestos lleguen a las demás etapas del proceso. El objetivo del fluxado es facilitar la adherencia del metal en la superficie de la pieza y así prevenir que otros óxidos se formen antes de ser galvanizado, por lo que es necesario aplicar un baño con sales (cloruro de zinc y cloruro de amonio). Por último, durante la etapa de galvanizado la pieza es completamente sumergida en un baño de zinc fundido ($\approx 450^{\circ}\text{C}$). Por último, las piezas se enfrían por medio de aire o sumergiéndolas en un baño de agua.

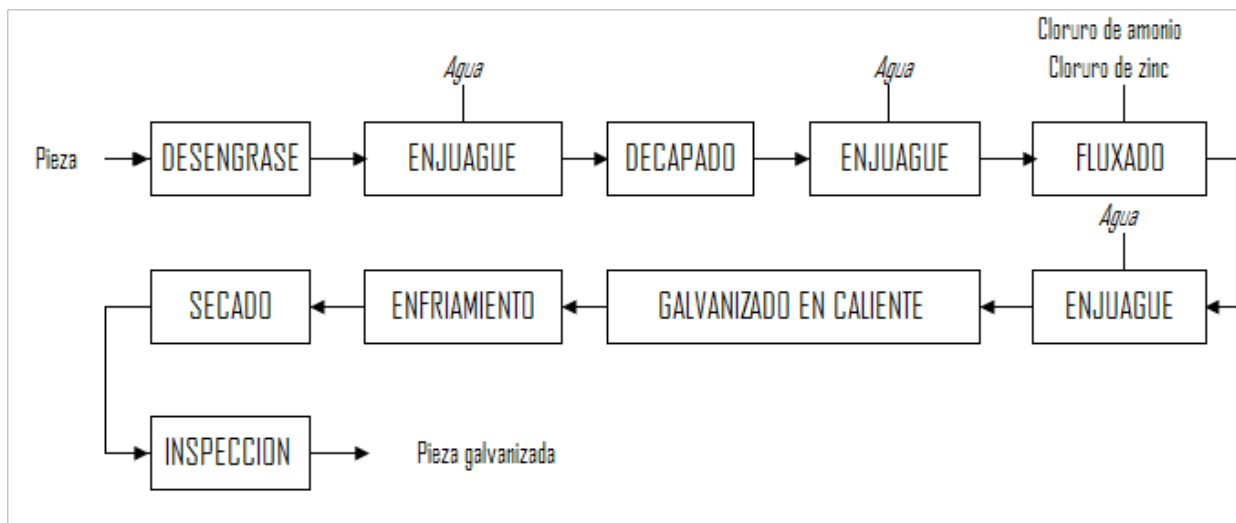


Figura 2. Etapas de proceso de galvanizado en caliente. Tomada de (Fundación Entorno, 2000)

3

CASOS PRÁCTICOS EN EL SUR DEL AMVA

En el marco del proyecto realizado por la Alianza Red-Unalmed para la Sostenibilidad Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, se buscó realizar un diagnóstico del estado de los procesos del sector de recubrimientos metálicos, con el fin de identificar los principales tipos de residuos allí generados teniendo como enfoque principal los vertimientos de tipo líquido, realizando una caracterización de los mismos y determinando el manejo de estos antes de su disposición final en el alcantarillado público, teniendo como referencia los límites máximos permitidos de descargas en la normativa establecida por el estado colombiano.

Debido a que el sector de recubrimientos metálicos es bastante amplio, se partió de un listado de 150 empresas

ubicadas en diferentes sectores del AMVA, filtrando de este un número de 39 empresas localizadas al sur del área metropolitana y de las cuales se seleccionaron las que realizaran sus descargas al alcantarillado cerca de cuerpos de agua o fueran cercanas entre sí. De acuerdo a lo anterior, se redujo el listado a 10 empresas, que cumplieron con las características establecidas previamente. De esta forma se estableció contacto por medio del Instituto de Estudios Ambientales (IDEA) de la Universidad Nacional, invitándolas a participar de manera formal en el proyecto propuesto por la alianza Red-Unalmed. De estas empresas, 2 respondieron afirmativamente a la invitación: una empresa de cobreado y otra de galvanizado en caliente, las cuales sirvieron como objeto de estudio del proyecto.

3.1. Diagnóstico de los residuos generados en un proceso de recubrimiento electrolítico de cobre

La principal actividad económica de la empresa de recubrimientos metálicos de cobre en este diagnóstico, se centra en el recubrimiento de cobre de varillas de acero para el sector eléctrico. El proceso realizado por la empresa está compuesto de 16 etapas para una producción diaria aproximada de 200 varillas. El diagnóstico en esta empresa estuvo focalizado en los vertimientos líquidos generados. En la tabla 1 se describen cada una de las etapas de las piezas sometidas al cobreado

Tabla 1. Etapas del proceso de recubrimiento electrolítico de cobre. Elaboración propia

#	Etapas	Productos	Descripción Etapa
1	Desengrase	Agua-Desengrasante	Se retiran las impurezas y la grasa que trae la pieza. Este tanque se cambia por completo cada cierto tiempo
2	Enjuague	Agua	Se hace un enjuague de la pieza por aspersion de forma manual con manguera, para retirar el desengrasante utilizado en la etapa anterior
3	Decapado	Agua-H ₂ SO ₄	En esta etapa se retiran los óxidos de la pieza por inmersión en una mezcla de agua y H ₂ SO ₄ . Se hacen reposiciones de la preparación.
4	Enjuague	Agua	Se hace un enjuague de la pieza por aspersion de forma manual con manguera, para retirar el ácido utilizado en la etapa anterior
5	Baño Electrolítico	Agua-NaOH	Este baño se hace por inmersión en una preparación de agua y NaOH. Se hacen reposiciones de la preparación
6	Enjuague	Agua	Se hace un enjuague de la pieza por aspersion de forma manual con manguera, para retirar el hidróxido de sodio utilizado en la etapa anterior
7	Neutralizado	Agua-H ₂ SO ₄	Se neutraliza la parte alcalina del baño electrolítico con H ₂ SO ₄ . Se hacen reposiciones de la preparación
8	Enjuague	Agua	Se hace un enjuague de la pieza por aspersion de forma manual con manguera, para retirar el ácido utilizado en la etapa anterior
9	Baño alcalino	Agua-NaCN-CuCN	Este baño se hace por inmersión en una preparación de agua, CuCN y NaCN para conferir varias capas de Cu a la pieza. Se hacen reposiciones de la preparación
10	Enjuague	Agua	Se hace un enjuague de la pieza por aspersion de forma manual con manguera, para retirar los cianuros utilizados en la etapa anterior
11	Neutralizado	Agua-H ₂ SO ₄	Se neutraliza los cianuros del baño alcalino. Se hacen reposiciones de la preparación
12	Baño ácido tanque 1 (Alta eficiencia)	Agua-CuSO ₄ -H ₂ SO ₄	En esta etapa se tienen dos tanques con agua, CuSO ₄ y H ₂ SO ₄ en diferentes proporciones. El primero es un proceso de alta eficiencia y el segundo le brinda brillo a la pieza. Se hacen reposiciones de la preparación
	Baño ácido tanque 2 (Brillo)	Agua-CuSO ₄ -H ₂ SO ₄	Este enjuague se hace por inmersión para retirar los ácidos y los sulfatos de la etapa anterior
13	Enjuague	Agua	Este enjuague se hace por inmersión para retirar los ácidos y los sulfatos de la etapa anterior
14	Pasivado	DEPAS 78	Esta etapa se hace en una preparación de agua y DEPAS 78 con el objetivo de sellar algunas partes de la pieza que en el proceso anterior no hayan quedado bien recubiertas. Se hacen reposiciones de la preparación
15	Enjuague	Agua	Se hace un enjuague de la pieza por inmersión, para retirar el DEPAS 78 utilizado en la etapa anterior
16	Producto Terminado	---	Pieza (varilla) terminada recubierta de cobre

3.1.1 Residuos generados: Recubrimiento electrolítico de cobre

A pesar de que la empresa de cobreado maneja cantidades pequeñas de producción, los principales residuos que obtienen a partir del proceso continúan siendo los efluentes provenientes de las aguas de enjuague, también se generan lodos del proceso, pero estos últimos corresponden a una cantidad mínima respecto a los efluentes. En el caso de los vertimientos de las aguas de

enjuague, estos son almacenados en 2 pozos de 1000 L de capacidad cada uno. En la figura 3, se puede apreciar como en el Pozo 1 se recolectan las aguas provenientes de los enjuagues del decapado, desengrase y baño alcalino, mientras que en el Pozo 2 se recolectan las aguas del baño ácido y el pasivado. Las aguas de ambos pozos se vierten por rebose por el mismo orificio al alcantarillado público.

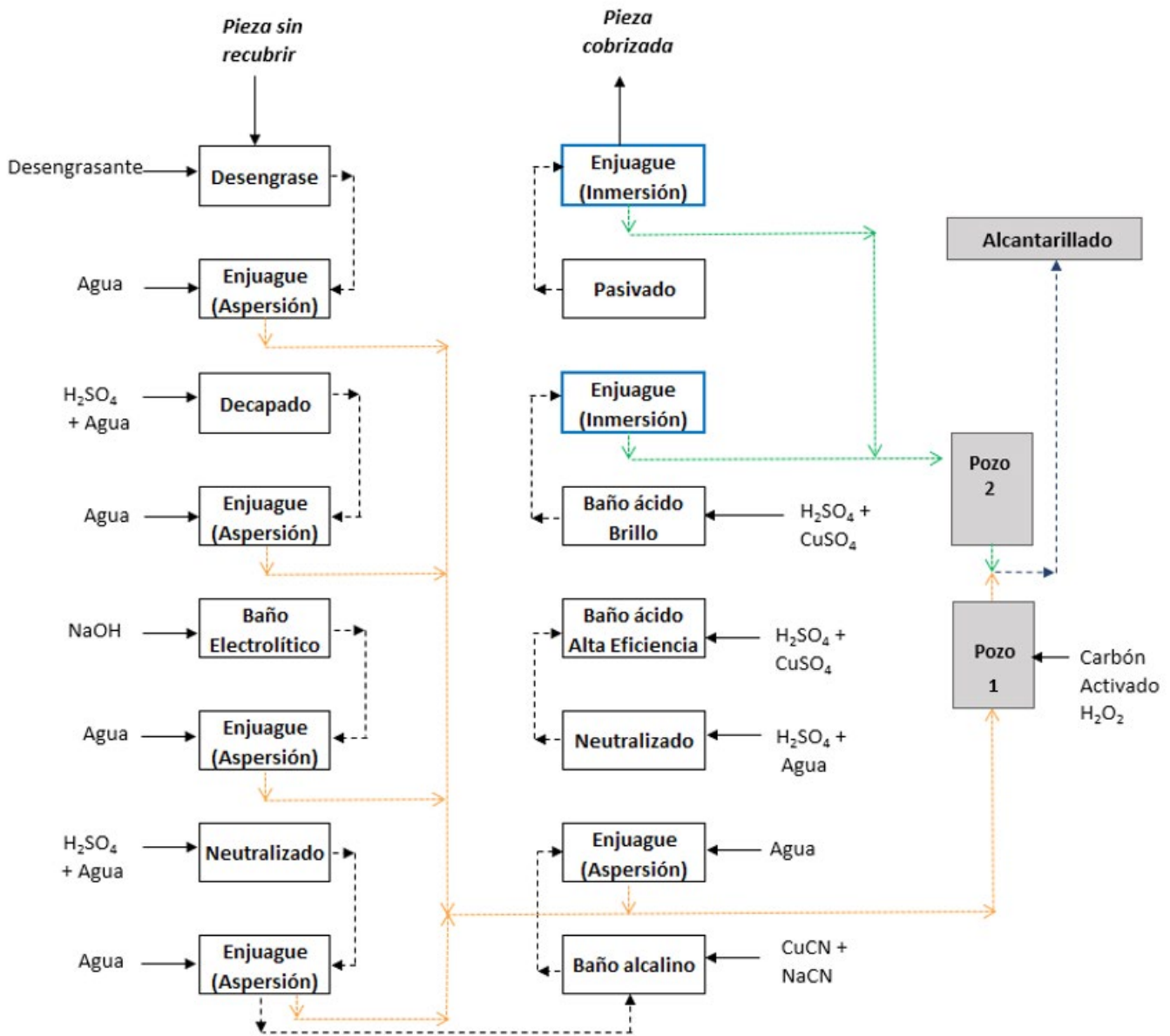


Figura 3. Proceso de recubrimiento electrolítico de cobre empleado por la empresa objeto de estudio. (Elaboración propia)

3.1.2 Manejo de residuos: Recubrimiento electrolítico de cobre

La empresa de cobreado en cuestión no cuenta con una planta de tratamiento de aguas residuales, pero cuenta con dos pozos donde se almacenan las aguas de enjuague, cuando éstos alcanzan su capacidad límite, sus aguas se tratan con carbón activado y peróxido de hidrógeno y se dejan en contacto durante 15 días, antes de ser vertidas al alcantarillado público. En la identificación del proceso, se pudo establecer que la empresa no cuenta con una caracterización de los residuos que se generan en su recubrimiento, y se desconoce tanto la cantidad de cobre que poseen los lodos y los efluentes, así como la efectividad del carbón activado usado para disminuir los efectos tóxicos de las aguas residuales provenientes de los enjuagues. Por su parte la pequeña cantidad de lodos de proceso, es reutilizada para formar ánodos y reintegrarlos al proceso, debido a la presunción de su contenido de cobre.

Mediante el muestreo realizado como parte del diagnóstico desarrollado por el proyecto a las aguas residuales, se analizaron un total de 16 parámetros, los cuales corresponden a pH, conductividad, alcalinidad total, alcalinidad fenoltaleína, DBO, DQO, dureza total, dureza cálcica, fosfatos, hierro total, cobre, sólidos suspendidos volátiles, sólidos totales, sólidos disueltos totales, sólidos disueltos volátiles y sulfatos. De los resultados obtenidos, se tiene que, de acuerdo a la normativa legal vigente, no se están cumpliendo los límites permitidos para pH, DBO, DQO, hierro y cobre, ya que estos valores superan por mucho lo establecido por la ley.

3.2 Diagnóstico de los residuos generados y planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) del proceso de galvanizado en caliente

La principal actividad económica de la empresa de galvanizado en caliente en cuestión se centra en el recubrimiento de piezas estructurales de acero o aleaciones como postes y brazos para luminaria, sistemas

de conducción eléctrica, pórticos, perflería estructural, soportes para tubería y redes, entre otros productos. El proceso de galvanizado realizado por esta empresa, se compone en total de 8 etapas para una producción aproximada de 251 ton/mes de acero procesado.

3.2.1 Residuos generados: Galvanizado en caliente

Los residuos líquidos más considerables que se generan en el proceso de galvanizado en caliente, corresponden a las aguas de desgalvanizado y enjuague que son llevadas a la PTAR con la que cuenta la empresa y que les permite cumplir algunos parámetros de la resolución 0631 del 17 marzo del 2015 como DBO, DQO, Zn y Fe. En las etapas de decapado y desgalvanizado, al aumentar el contenido de hierro e impurezas, su capacidad de remoción disminuye, por lo cual es necesario agregar constantemente cantidades de ácido clorhídrico para mantener la concentración en la solución. Una vez la solución ácida se satura con iones de hierro y zinc, esta se deja estabilizar hasta que alcanza el límite de solubilidad del $FeCl_2$, para luego realizar la renovación de dicha solución. La solución ácida gastada, debe pasar a la planta de tratamiento de aguas residuales, con el fin de neutralizarla.

En el proceso de coagulación-floculación llevado a cabo en la PTAR de esta empresa, se produce una gran cantidad de lodo, el cual tiene un cumulo considerable de metales pesados, convirtiéndose así en el principal inconveniente de este tipo de tratamiento físico-químico, ya que al mes obtienen aproximadamente, de 4 a 6 toneladas de este residuo. Como alternativa de manejo, estos lodos son almacenados en big bags, pero que al no contar con el espacio suficiente dentro de las instalaciones para su acopio mientras llevan a cabo su proceso de deshidratación, se debe suspender el proceso de la PTAR y así poder evacuar estos residuos, dificultando de esta forma el registro adecuado de la generación de los mismos.

La otra etapa en la cual se generan residuos/subproductos importantes es el galvanizado en caliente. Las matas de zinc se producen por el arrastre de compuestos del decapado y del fluxado, reaccionando los componentes de hierro y/o acero de la superficie de la pieza con el zinc fundido, donde se deposita en el fondo de la cuba. La ceniza está compuesta por óxido de zinc producto de la oxidación del zinc al estar en contacto con el aire, formándose en la superficie del zinc fundido.

Tabla 2. Residuo/subproducto generado en la empresa de galvanizado en caliente.

Etapa del proceso	Residuo/subproducto	Sustancias contenidas
Desengrase	Aceites y grasas	Aceites/grasas, libres y emulsionadas
		Componentes de la solución de desengrase
Decapado y desgalvanizado	Solución ácida agotada	Cloruros de hierro y de zinc
		Ácido clorhídrico libre
		Aceites y grasas arrastradas
		Componentes de la aleación de la pieza galvanizada
		Componentes de la solución de desengrase
Fluxado	Baño de fluxado agotado	Cloruros de hierro, zinc y amonio
	Lodo de hidróxido de hierro generado	Sales del fluxado
		Hidróxido de hierro
Galvanizado	Mata, cenizas y salpicaduras de zinc	Zinc y hierro
		Metales de la aleación de la pieza galvanizada
	Humos de sales del fluxado al entrar a la cuba de galvanizado	Cloruros de amonio y zinc
Planta de tratamiento de aguas de decapado, desgalvanizado y enjuague	Lodo generado por la sedimentación de compuestos	Aceites y grasas arrastradas
		Cloruros de hierro, zinc y amonio
		Sales del fluxado
		Aceites y grasas arrastradas
		Arrastres de Cromo (etapa de pasivado)

3.2.2 Planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR): Galvanizado en caliente

En esta empresa de galvanizado en caliente, se utilizan dos procesos consecutivos en el tratamiento de sus aguas residuales como se observa en la figura 4. El primero corresponde a la precipitación por hidróxido, seguido de un proceso de coagulación- floculación, que se emplean para llevar a cabo la remoción y/o eliminación de iones metálicos y los sólidos totales de las aguas; así mismo aumentar el pH y conseguir una disminución de la demanda química de oxígeno (DQO). Inicialmente, el reactor 1 se carga con 3.5 m³ por tratamiento de agua residual

proveniente de la etapa de enjuague y combinación de enjuague-desgalvanizado.

El enjuague entre etapas tiene como objetivo remover y evitar que las soluciones ácidas lleguen a las demás etapas del proceso, por lo que estas aguas deben ser tratadas, dado el carácter ácido adquirido, que afecta la limpieza de la superficie en las piezas. La etapa de desgalvanizado por su parte, presenta una mayor concentración de zinc respecto a la concentración de este metal en las aguas de enjuague, debido a la reutilización del ácido gastado de la etapa del decapado; el cual es empleado en el proceso de desgalvanización, y reprocesamiento de aquellas piezas que no cumplen con el espesor requerido, fomentando así la acumulación de altas concentraciones de Zn.

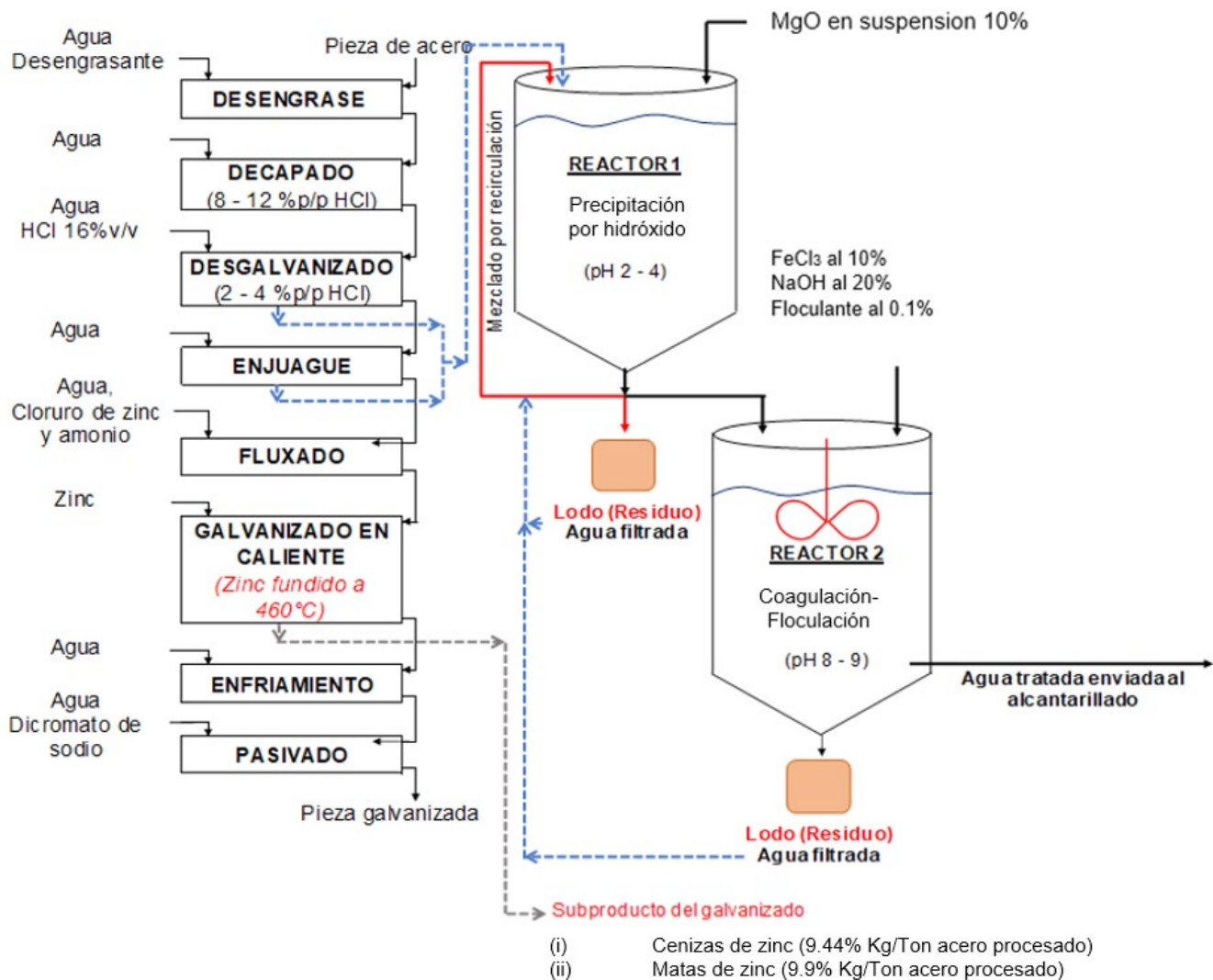


Figura 4. Representación esquemática de la secuencia de operación de un proceso de galvanizado en caliente (Elaboración propia)

Teniendo como hoja de ruta lo dispuesto en la resolución 0631 de 2015, el valor de pH y DQO que presentan las aguas residuales del proceso antes de ser sometidas al tratamiento, están muy lejos de los valores establecidos por esta normativa. Además, la concentración de metales como el Zn y Cr es alta, por lo cual se considera que estos, son parámetros críticos en el tratamiento de esta agua residual. Estos metales se pueden encontrar disueltos o suspendidos, por lo que es necesario reducirlos antes de realizar la descarga al alcantarillado público.

Las aguas residuales con más carga contaminante en esta empresa, se producen cuando se mezclan las aguas de tipo enjuague con las del desgalvanizado, puesto que las concentraciones de sólidos suspendidos totales son mayores al límite máximo permitido, al igual que los

valores de la concentración para los metales pesados como Cr y Zn. Los resultados del tratamiento de las aguas residuales de esta empresa de galvanizado en caliente, evidencian una alta remoción de Zn, Cr y de sólidos suspendidos totales. De manera específica, en el tratamiento del agua de proceso tipo enjuague, parámetros como el Zn y Cr cumplen con la resolución ambiental, mientras que los valores para pH, DQO y la concentración de sólidos suspendidos totales, muestran que no superan el límite máximo permisible. Por otro lado, en el tratamiento de las aguas residuales tipo enjuague-desgalvanizado, los parámetros pH, DQO, concentración de sólidos suspendidos totales y de Zn, no están dentro de los valores establecidos por la regulación, cosa contraria al Cr, el cual en los dos tipos de aguas se encuentra por debajo de la norma.

4

**PARÁMETROS MÍNIMOS REQUERIDOS
PARA LA CARACTERIZACIÓN DE
VERTIMIENTOS**

Teniendo como guía lo establecido en el Artículo 2.2.3.3.5.3. en el que se presentan las diferentes disposiciones para realizar la evaluación ambiental de un vertimiento, y el cual correspondiente al Decreto 1076 de 2015 para el sector de Ambiente y Desarrollo Sostenible en Colombia, se recurre a la Guía Nacional de Modelación del Recurso Hídrico, con el fin de determinar los parámetros mínimos requeridos para hacer una caracterización de los vertimientos provenientes de este tipo de industria, complementándolos a su vez con otros parámetros establecidos por el grupo de trabajo encargado de este

diagnóstico. Se logró definir entonces la conductividad, alcalinidad total, alcalinidad fenoltaleína, DBO, DQO, dureza total, dureza cálcica, fosfatos, hierro total, cobre, cromo, sólidos suspendidos volátiles, sólidos totales, sólidos disueltos totales, sólidos disueltos volátiles y sulfatos, como los parámetros base para determinar las características de un efluente. La resolución 0631 de 2015, de manera complementaria a la legislación ya expuesta, define los valores límites máximos permisibles para este tipo de actividad económica en el artículo 13, compilando algunos de estos en la tabla 3 del presente trabajo.

Tabla 3. Valores establecidos en la resolución 0631 de 2015 para algunos parámetros correspondientes al tratamiento y revestimiento de metales. Elaborada a partir de (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015)

Parámetro	Unidades	Valor
pH	Unidades de pH	6.00 a 9.00
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	mg/L O ₂	100.00
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	250.00
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y reporte
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y reporte
Dureza Cálcica	mg/L CaCO ₃	Análisis y reporte
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	mg/L	
Hierro Total (Fe)	mg/L	3.00
Zinc (Zn)	mg/L	3.00
Cobre (Cu)	mg/L	1.00
Cromo (Cr)	mg/L	0.50

Adicionalmente, se pudo establecer que los resultados obtenidos para estos parámetros, según los diferentes procesos trabajados en esta cartilla, pueden indicar características más o menos tóxicas según la empresa objeto de estudio. Esto al comparar tales valores con los límites máximos permisibles dispuestos en la legislación actual, Con el objetivo de brindar apoyo al lector, a continuación se presentan algunas disposiciones que pueden servirle en la interpretación de los valores resultantes al momento de caracterizar un vertimiento, teniendo en cuenta que los parámetros correspondientes a pH, conductividad, alcalinidad total, DBO, DQO, hierro total y dureza total son generales a cualquier agua residual proveniente de alguno de los procesos de recubrimiento trabajados. Por su parte los fosfatos, zinc total y cromo total corresponden específicamente a procesos de galvanizado en caliente, mientras que el cobre se trabaja particularmente para el cobreado.

pH: Si el pH de las aguas vertidas es inferior a 7, se tienen características ácidas que favorecen la corrosión del alcantarillado o cuerpos de agua en el que son depositadas.

Conductividad (mS/cm): La conductividad es la medida de la propiedad que tienen las soluciones acuosas para conducir la corriente eléctrica (Suarez, 2006), valores muy altos de este parámetro pueden indicar presencia elevada de impurezas y sales disueltas, probablemente debido a la presencia de sulfatos usados durante el proceso de recubrimiento.

Alcalinidad total (mg/L CaCO₃): La alcalinidad del agua se define como su capacidad para neutralizar ácidos y en aguas residuales ayuda a regular los cambios de pH causados por la adición de ácidos (Crites, Ron; Tchobanoglous, 2000). Si el valor de alcalinidad total de la muestra es inferior a 20 mg/L, se puede inferir que estas aguas no tienen una buena capacidad para neutralizar ácidos (Goyenola, 2007), lo que va de la mano con valores muy bajos de pH, contribuyendo al efecto corrosivo dentro de la tubería.

DBO (mg/L O₂): La DBO brinda información sobre la cantidad de materia orgánica biodegradable presente en una muestra (Ros Moreno, 1998). Si este valor es bajo se puede inferir que la contaminación orgánica presente en el efluente es mínima.

DQO (mg/L O₂): La DQO brinda información sobre la oxidación de toda la materia orgánica, y la DBO sobre la biodegradable, luego la relación DBO/DQO es un indicativo de la biodegradabilidad de la materia contaminante.

Dureza total (mg/L CaCO₃): Si la dureza total es mayor que la alcalinidad, se tiene entonces que la muestra tiene una parte de dureza no carbonatada, asociada a otros aniones, posiblemente a los sulfatos usados en el proceso. Si el valor arrojado por la muestra es mayor a 200 ppm, lo que la hace un agua muy dura favoreciendo entonces la formación de incrustaciones en la tubería a la cual es vertida (Ros Moreno, 1998).

Fosfatos (mg PO₄³⁻/L): Una acción importante de los fosfatos es la influencia en el transporte y retención de los metales en el agua, debido al fenómeno de complejación. Concentraciones relativamente bajas

de complejos fosforados afectan el proceso de coagulación durante el tratamiento del agua.

Hierro total (mg Fe/L): Este metal en solución puede contribuir con el desarrollo de microorganismos que pueden formar depósitos de óxido férrico en la red de distribución (Ros Moreno, 1998).

Cobre total (mg Cu/L): El cobre es un elemento importante, tanto para la industria como para los organismos vivos y su toxicidad está asociada con el incremento o disminución de la concentración de iones Cu²⁺ en organismos vivos comparado con las concentraciones óptimas establecidas. Una concentración elevada de cobre en el organismo puede ocasionar serios problemas toxicológicos y en el agua el Cu²⁺ es insoluble, por lo que puede inhibir el metabolismo celular de diferentes microorganismos (Krstić, Urošević, & Pešovski, 2018).

Zinc total (mg/L): Las sales de zinc causan turbidez cuando están presentes en grandes cantidades en el agua. Adicionalmente, el zinc añade al agua un sabor desagradable. A este elemento no se le atribuye nivel de clasificación de riesgo para el agua, puesto que no supone un gran peligro. No obstante, esto sólo se refiere al zinc elemental, ya que algunos derivados del zinc, como arseniato de zinc y cianuro de zinc, pueden ser extremadamente peligrosos. El zinc es un mineral alimenticio para seres humanos y animales. La ingestión de cantidades excesivas de zinc puede perjudicar la salud de ambos, por encima de cierto nivel resulta ser tóxico (Lenntech, 2020).

Cromo total (mg/L): El cromo, es uno de los contaminantes metálicos ubicuos más comunes en el medio ambiente. Como elemento, el cromo es muy estable, pero generalmente no se encuentra puro en la naturaleza. Este metal puede estar presente en formas divalentes (Cr⁺²), trivalentes (Cr⁺³) y hexavalentes (Cr⁺⁶), siendo el Cr⁺³ y el Cr⁺⁶, las formas más predominantes y estables. En sistemas biológicos, el cromo se encuentra generalmente en forma trivalente. Debido a la pobre permeabilidad de la membrana, no corrosividad y muy poca tendencia a biomagnificar en la cadena alimentaria, la toxicidad del cromo trivalente es muy baja, mientras que el cromo hexavalente se considera más tóxico que el trivalente, debido a su fácil permeabilidad a través de la membrana celular (Bakshi & Panigrahi, 2018).

5

**PELIGROSIDAD DE REACTIVOS
EMPLEADOS EN LOS PROCESOS
DE RECUBRIMIENTOS METÁLICOS**

Los recubrimientos metálicos trabajados emplean materias primas cuyo nivel de peligrosidad para los operarios que están en constante contacto con éstas, puede ser muy alto si no se manejan adecuadamente, y que además producen consecuencias negativas para el medio ambiente y diferentes organismos vivos cuando entran en contacto directo con estos. A continuación, se presentan algunas características tóxicas de diferentes reactivos empleados en los recubrimientos trabajados en este documento, como parte fundamental de los conocimientos que se deben tener para ejecutar buenas prácticas en estos procesos productivos.



Zinc (Zn)

Algunos compuestos de zinc pueden producir irritación de boca y garganta, dolor de estómago, vómito, diarrea e irritación en los ojos. Tóxico para organismos acuáticos.



Ácido clorhídrico (HCl)

Concentraciones altas puede causar severas quemaduras y daños permanentes. Irritación, dolor, enrojecimiento y lagrimeo excesivo. Ante sobreexposición peligro de pérdida de la visión.



Cobre (Cu)

Puede causar irritaciones en la piel, tos, irritar las vías respiratorias. No se debe permitir que caiga en fuentes de agua y alcantarillas.



Hidróxido de sodio (NaOH)

Alta alcalinidad, elevada conductividad y soluble en agua. Muy corrosivo, causa severas quemaduras. Ha demostrado toxicidad moderada ante organismos acuáticos, es biodegradable y no es bioacumulable, demostrando una ligera toxicidad ante organismos terrestres.



Cromo (Cr)

El cromo(VI) es muy tóxico, causa irritación, riesgo de ceguera, puede producir ulceraciones sobre la piel, diarreas sangrientas, vómito, lesiones hepáticas y renales.



Ácido sulfúrico (H₂SO₄)

Compuesto extremadamente corrosivo, puede causar quemaduras severas y dificultad respiratoria. Es perjudicial para todo tipo de animales, ha demostrado toxicidad acuática y puede disolver algunos minerales.



Cianuro de cobre (CuCN)

Su inhalación, ingestión o contacto con vapores puede causar lesiones severas, quemaduras o la muerte. Tóxico para el medio ambiente: vertidos grandes o frecuentes pueden tener efectos nocivos.



Cianuro de Sodio (NaCN)

Altamente tóxico y corrosivo, puede causar quemaduras en la piel. Inhibe la respiración celular y puede causar dolor de cabeza, mareos, náuseas, entre otros. Muy tóxico para la vida acuática y terrestre.



Sulfato de cobre (CuSO₄)

Puede causar irritación de las vías respiratorias, daños irreversibles en los ojos, gastritis, diarrea, daño renal, anemia, entre otros.

6

MEDIDAS DE MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS GENERADOS EN LA INDUSTRIA DE RECUBRIMIENTOS METÁLICOS

Con el fin de llevar a cabo procesos más eficientes y amigables con el ambiente, a continuación, se presentan algunas medidas enfocadas a la minimización de residuos en los procesos de recubrimientos metálicos. Dentro del análisis e identificación del proceso realizado en las empresas, se encontraron tres aspectos principales a trabajar:

- Incremento de la calidad del proceso.
- Cumplimiento de la normatividad ambiental.
- Reducción de costos de producción.

.....

Para mejorar estos aspectos, de manera general, se tiene que es necesario cumplir con lo siguiente (Sociedad Pública de Gestión Ambiental IHOBE. S.A, 1997):

- Mantenimiento de los baños y criterio de calidad del lavado.
- Elaboración de un concepto óptimo de tratamiento de aguas residuales para conducir a un cumplimiento de la normatividad ambiental vigente.
- Reducción de los arrastres.

El arrastre se define como el líquido adherido a la superficie de las piezas procedente de los baños o lavados anteriores. La minimización de los arrastres es una de las medidas preventivas más eficaces, desde un aspecto económico y ambiental, por lo tanto algunas medidas de minimización de arrastre son (Sociedad Publica de Gestión Ambiental IHOBE. S.A, 1997):

Prolongación de los tiempos de escurrido

Prolongar el tiempo de escurrido de las piezas, pero no de manera excesiva para evitar efectos de pasivación en la pieza.

Optimización del escurrido

Extraer lentamente la pieza e iniciar un ciclo de giro corto y con una parada suficiente para permitir un escurrido adecuado.

Este tipo de medidas van en pro de la reducción de residuos, ya que entre menos cantidad de éstos se produzca se puede realizar un mejor manejo de aquellos que fue imposible evitar.



ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS DE SOLUCIÓN

Es importante tener un conocimiento adecuado de las diferentes alternativas de solución que se tienen para realizar un manejo propicio de residuos, luego de tener una caracterización de los mismos. A continuación, se describen algunas alternativas de tratamiento para las

aguas residuales provenientes de estos recubrimientos, así como también alternativas de valorización de residuos que permitan obtener un beneficio de algo que originalmente produce contaminación y cuya disposición final puede causar diferentes dificultades.

7.1 Tratamiento de aguas residuales

Actualmente se han desarrollado diferentes técnicas de tratamiento, empleando tecnologías y equipos que permiten evidenciar la reducción de contaminación, mejorando la eficiencia de utilización de materias primas para el tratamiento y evitando la generación de subproductos. La eliminación de metales pesados en las soluciones acuosas se ha llevado a cabo tradicionalmente mediante la precipitación química por su simplicidad y bajo costo de capital.

Sin embargo, la precipitación química generalmente se adapta para tratar aguas residuales que contienen alta concentración de iones metálicos y es ineficaz cuando la concentración es baja. Los procesos de precipitación química convencionales incluyen precipitación de hidróxido y precipitación de sulfuro (Ku & Jung., 2001). La coagulación y floculación también se emplean para la eliminación de metales de las aguas residuales.

Muchos coagulantes se usan ampliamente en los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales como el aluminio, el sulfato ferroso y el cloruro férrico, que resulta la eliminación efectiva de partículas e impurezas mediante la neutralización de cargas y los precipitados de hidróxido de metal amorfo formado.

En la floculación, se emplean polímeros para formar puentes entre los flóculos y unir las partículas en grandes aglomerados o grupos. Una vez que las partículas suspendidas se floculan en partículas grandes, se puede eliminar o separar por filtración. Hoy en día, se emplean muchos tipos de floculantes, como PAC, sulfato poliférrico (PFS) y poliacrilamida (PAM), sin embargo, es prácticamente imposible eliminar muy bien el metal pesado de las aguas residuales.

En general, la coagulación-floculación no puede tratar completamente las aguas residuales de metales pesados (Chang & Wang., 2007). Por lo tanto, la coagulación-floculación debe ser seguida por otras técnicas de tratamiento. Debido a esto, a continuación, se presentan algunas alternativas de solución para el tratamiento de aguas residuales:

Intercambio iónico: Los procesos de intercambio iónico se han utilizado ampliamente para eliminar metales pesados de las aguas residuales debido a sus muchas ventajas, como la alta capacidad de tratamiento, la alta eficiencia de eliminación y la rápida cinética (Kang et al., 2004). La resina de intercambio iónico, ya sea sintética o natural, tiene la capacidad específica de intercambiar sus cationes con los metales en las aguas residuales. Entre los materiales utilizados en los procesos de intercambio iónico, las resinas sintéticas son comúnmente preferidas, ya que son eficaces para eliminar casi todos los metales pesados de la solución (Alyüz & Veli., 2009).

Adsorción: La adsorción constituye un método efectivo y económico para el tratamiento de aguas residuales de metales pesados. El proceso de adsorción ofrece flexibilidad en el diseño y operación y, en muchos casos, produce efluentes tratados de alta calidad. Además, debido a que la adsorción a veces es reversible, los adsorbentes pueden regenerarse mediante un proceso de desorción adecuado. Adsorbentes de carbón activado, se usan ampliamente en la eliminación de contaminantes de metales pesados. Su utilidad se deriva principalmente de sus grandes volúmenes de microporos y mesoporos y el área superficial elevada resultante (Jusoh et al., 2007). Adsorbentes de nanotubos de carbono (Kuo & Lin., 2009) y bioadsorbentes (Apiratikul & Pavasant., 2008) son procesos relativamente nuevos que han sido confirmados como procesos muy prometedores en la eliminación de contaminantes de metales pesados.

Filtración por membrana: Las tecnologías de filtración de membrana con diferentes tipos de membranas muestran una gran promesa para la eliminación de metales pesados por su alta eficiencia, fácil operación y ahorro de espacio. Los procesos de membrana utilizados para eliminar metales del agua residual son ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis (Bedeleian et al., 2009).

Flotación: La flotación se ha convertido en una tecnología de amplio uso en el tratamiento de aguas residuales. Se emplea para separar el metal pesado de una fase líquida, utilizando un accesorio de burbuja, originado en el procesamiento de minerales. La flotación por aire disuelto (DAF), la flotación por iones y la flotación por precipitación son los principales procesos de flotación para la eliminación de iones metálicos de la solución (Bedeleian et al., 2009).

Aunque todas las técnicas anteriores se pueden emplear para el tratamiento de aguas residuales de metales pesados, es importante mencionar que la selección de las técnicas de tratamiento más adecuadas depende de variables como: concentración inicial de metales, componente de las aguas residuales, inversión de capital y costo operativo, flexibilidad de la planta, confiabilidad e impacto ambiental, entre otros (Kurniawan et al., 2006).

7.2 Valorización de residuos sólidos

La valorización de los residuos, en la mayoría de los casos con una disposición problemática, es atractiva en un mundo moderno plagado por la sobreexplotación de los recursos naturales y, en consecuencia, los problemas ambientales. La valorización de un residuo, puede convertirse en la materia prima de otro producto, enmarcada en el concepto de economía circular, donde la producción industrial se basa en la regeneración, remanufactura, restauración y reciclaje (Korhonen et al., 2018). La valorización de residuos intenta crear una economía autosuficiente con un impacto ecológico mínimo. Entre las alternativas se tiene:

○ **Síntesis de pigmentos cerámicos:** Un pigmento cerámico es un órgano-metal que debe cumplir tres requisitos principales: estabilidad térmica (estable a altas temperaturas), estabilidad química (estable cuando se quema con esmaltes o cuerpos cerámicos) y un alto poder colorante (Monros, G., 2016). Los residuos industriales, debido a su composición, pueden usarse como materias primas para la preparación de productos cerámicos.

○ **Agente colorante para esmaltes cerámicos:** La posibilidad de utilizar este residuo industrial, solo o combinado con otros componentes, como agente colorante de esmaltes cerámicos ya ha sido ampliamente estudiado. Obteniendo una estabilidad de coloración y estabilidad a los esmaltes comerciales (Carneiro et al., 2018). Los recursos (p. e. tiempo, energía, dinero, espacio) necesarios para

el tratamiento previo de estos materiales antes de la aplicación deben compensarse con la relación de calidad /propiedades de los productos finales.

○ **Fabricación de material cerámico:** El mecanismo de inmovilización de metales pesados durante un proceso de tratamiento térmico ha llamado la atención durante los últimos años, ya que los comportamientos de lixiviación de los metales pesados de la matriz determinarían la seguridad ecológica, ambiental y el riesgo de la cerámica. Este mecanismo de inmovilización depende en gran medida de la transformación de fases y de la evolución de los metales pesados durante el proceso de cocción. Se ha encontrado una inmovilización del lodo de galvanoplastia en una matriz cerámica a base de arcilla en el cual se ha tenido disminución de la lixivabilidad de estos metales pesados (Li et al., 2017).

8

RECOMENDACIONES

La capacitación continua del personal encargado del proceso de recubrimiento es vital para asegurar un manejo eficiente del mismo y, en consecuencia, poder aumentar la productividad, teniendo a su vez un mejor manejo ambiental tanto del proceso como de los residuos generados.

Las empresas deben implementar una estandarización tanto del proceso de recubrimiento empleado como del proceso de tratamiento en caso de contar con uno, debido a que es imperativo tener un control y registro adecuado de las materias primas, además de la verificación constante de la cantidad de producto aplicado por pieza; con el fin de controlar la calidad del producto final, encontrando así un equilibrio en la relación costo-beneficio en todo el proceso.

Realizar una caracterización periódica a las tinas que contienen las diferentes soluciones de proceso, permite verificar y controlar que el cambio de la solución se presenta por el agotamiento del baño como tal o, por el contrario, determina si se debe realizar solo el ajuste de ciertos reactivos

empleados, para así tener un mejor control de los mismos.

Las caracterizaciones periódicas de los residuos, contribuyen con la verificación del cumplimiento de la normativa legal vigente, aumentan la eficiencia del proceso de recubrimiento y permiten identificar la necesidad de implementar un proceso de tratamiento o mejorar el proceso ya existente en caso de contar con uno.

Una evaluación consciente de los métodos de tratamiento de aguas residuales disponibles de acuerdo a las características particulares de cada vertimiento, evita reprocesos y asegura el cumplimiento de la norma obteniendo beneficios ambientales y económicos, al evitar posibles multas.

Antes de introducir cambios en el proceso es necesario hacer una valoración previa de las consecuencias que éstos pueden desencadenar, lo cual se puede llevar a cabo mediante la implementación de un área de investigación que monitoree todo el proceso productivo y se determinen las mejoras a realizar.

REFERENCIAS

- Alyüz, B., & Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 482–488. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.006>
- Apiratikul, R., & Pavasant, P. (2008). Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 99(8), 2766–2777. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.036>
- Bakshi, A., & Panigrahi, A. K. (2018). A comprehensive review on chromium induced alterations in fresh water fishes. *Toxicology Reports*, 5(March), 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2018.03.007>
- Bedelean, H., Măicăneanu, A., Burcă, S., & Stanca, M. (2009). Removal of heavy metal ions from wastewaters using natural clays. *Clay Minerals*, 44(4), 487–495. <https://doi.org/10.1180/claymin.2009.044.4.487>
- Carneiro, J., Capela, M., Tobaldi, D., Novais, R., Seabra, M., & Labrincha, J. (2018). Red mud and electroplating sludge as coloring agents of distinct glazes: The influence of heat treatment. *Materials Letters*, 223, 166–169. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.013>
- Chang, Q., & Wang, G. (2007). Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chemical Engineering Science*, 62(17), 4636–4643. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.05.002>
- Crites, Ron; Tchobanoglous, G. (2000). *Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones*. McGraw-Hill
- Dermentzis, K. K., Christoforidis, A., & Valsamidou, E. (2011). Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *International Journal of Environmental Sciences*, 1(5), 697–710. <https://doi.org/10.6088/ijessi.00105020001>
- Diaz Mayorga, S. (2010). Alternativas para la contratación de un servicio para el manejo integral de residuos peligrosos aplicable a una empresa del sector público. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Díaz, Samir. (2019). *Estabilización de lodo de galvanoplastia mediante tratamiento térmico para su incorporación en la fabricación de material cerámico*. Propuesta de tesis de maestría.
 - Fundacion Entorno. (2000). *Guías Tecnológicas. Tratamiento electrolítico o químico de superficies (General) Epígrafe 2.6*. [http://www.en.prtr-es.es/Data/images//Gu%C3%ADa%20Tecnol%C3%B3gica%20Tratamiento%20electrol%C3%ADtico%20o%20qu%C3%ADmico%20de%20superficies%20\(general\)-E9D02613B9FC0A7F.pdf](http://www.en.prtr-es.es/Data/images//Gu%C3%ADa%20Tecnol%C3%B3gica%20Tratamiento%20electrol%C3%ADtico%20o%20qu%C3%ADmico%20de%20superficies%20(general)-E9D02613B9FC0A7F.pdf)
 - Goyenola, G. (2007). *Determinación de la Alcalinidad Total* (pp. 1–4). pp. 1–4. http://imasd.fcien.edu.uy/difusion/educamb/propuestas/red/curso_2007/cartillas/tematicas/alcalinidad.pdf
- Jusoh, A., Shiung, L. S., Ali, N. A., & Noor, M. (2007). A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination*, 206(1-3), 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.048>
- Kang, S.-Y., Lee, J.-U., Moon, S.-H., & Kim, K.-W. (2004). Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56(2), 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.004>
- Korhonen, J., Honkasalo, A., & Seppälä, J. (2018). *Circular Economy: The Concept and its Limitations*. *Ecological Economics*, 143, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2017.06.041>
- Ku, Y., & Jung, I.-L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35(1), 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.004>
- Kuklík, V., & Kudláček, J. (2016). *Hot-dip galvanizing and the environment. Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures*, Elsevier. 199-202. Oxford. <https://www.sciencedirect.com/book/9780081007532/hot-dip-galvanizing-of-steel-structures>

- Kuo, C.-Y., & Lin, H.-Y. (2009). Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. *Desalination*, 249(2), 792–796. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.023>
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>
- Krstić, V., Urošević, T., & Pešovski, B. (2018). A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science*, 192, 273–287. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>
- Lenntech. (2020). Zinc y agua: mecanismos de reacción, impacto ambiental y efectos en la salud. Retrieved from <https://www.lenntech.es/zinc-y-agua.htm>
- Li, M., Su, P., Guo, Y., Zhang, W., & Mao, L. (2017). Effects of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ on leachability of Zn, Cu and Cr in ceramics incorporated with electroplating sludge. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3143–3150. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.019>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Resolución 0631 de 2015. Colombia, 2015, p. 62. https://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.pdf
- Monros, G. (2016). Pigment, Ceramic. *Encyclopedia of Color Science and Technology*, 1026–1040.
- Ros Moreno, A. (1998). El Agua. *El Medio Ambiente En Colombia*, 90–92.
- Shi, X., Liu, Y., Li, X., Zheng, Q., & Chen, G. (1997). Dynamic modeling and simulation for environmentally benign cleaning and rinsing. *Plat Surf Finish*, 84 (11), pp. 63 – 70. <http://www.nmfrc.org/pdf/p1197h.pdf>
- Sociedad Publica de Gestión Ambiental IHOBE. S.A. (1997). Libro blanco para la minimización de residuos y emisiones. Recubrimientos electrolíticos. Pais Vasco. <https://www.virtualpro.co/biblioteca/libro-blanco-para-la-minimizacion-de-residuos-y-emisiones-en-procesos-de-recubrimientos-electroliticos>
- Suarez, D. S. (2006). Conductividad Eléctrica Por El Método Electrométrico En Aguas. *Ideam*, 2. <http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Conductividad+El%C3%A9ctrica.pdf/f25e2275-39b2-4381-8a35-97c23d7e8af4>