

**Contribuciones del Instituto Nacional  
de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia  
y la Tecnología en México**

Edición conmemorativa 2010

# Patentes vinculadas con la disminución de la toxicidad causada por metales pesados

Jaime Vite Torres  
Departamento de Estudios del Ambiente  
[jaime.vite@inin.gob.mx](mailto:jaime.vite@inin.gob.mx)

## 1. Antecedentes

En México, diferentes sectores industriales producen cientos de miles de toneladas de residuos sólidos granulares, algunos de ellos considerados peligrosos, los cuales son depositados a cielo abierto, contaminando la flora, fauna, mantos freáticos, afectando ocasionalmente al ser humano. Tal es el caso de los jales mineros (voz náhuatl, derivada de *xalli*, que significa *arena*), cuyo almacenaje se realiza en la presa de jales. Estas actividades se efectúan desde 1887 a raíz de la introducción del proceso de lixiviación de metales utilizando cianuro de sodio. A partir de entonces es una técnica aplicada en todo el mundo para la obtención de oro, plata y otros metales. En México se generan diariamente aproximadamente 300 000 toneladas de residuos sólidos granulares procedentes de esta actividad minera.

Por otro lado, el efecto de la corrosión sobre estructuras metálicas, ocasiona la degradación de los metales que las forman y posiblemente la contaminación por metales pesados en suelos y aguas, por lo que es necesario proteger las superficies metálicas de agentes corrosivos.

El reto que enfrenta nuestro grupo de trabajo es realizar investigaciones vinculadas con diferentes instituciones públicas y privadas en materia ambiental, para poder ofrecer paquetes tecnológicos o prototipos a fin de contribuir a mitigar o controlar la contaminación ambiental. Ya que ésta es una tarea de desarrollo científico-tecnológico que el país requiere, en este trabajo se plasma el desarrollo de investigaciones realizadas en el ININ en dos grandes rubros: 1) el tratamiento de residuos industriales sólidos granulares, y 2) la corrosión y el medio ambiente.

## 2. Tratamiento de residuos industriales sólidos granulares

### 2.1 Arenas de fundición

Uno de los principales problemas de los residuos industriales sólidos granulares (RISG) es que se producen por miles de toneladas diariamente y no reciben un tratamiento para disminuir o mitigar su toxicidad. Entre estos materiales están las arenas de fundición provenientes de la industria automotriz, por lo que se realizaron investigaciones sobre estos RISG, a fin de eliminar o mitigar el contenido de metales pesados presentes en la matriz química de estos residuos, actividad que a continuación se detalla.

## 2.2 Estudio de la mitigación de toxicidad

Se recibieron siete muestras provenientes de diferentes etapas del proceso de producción de una empresa automotriz. La muestra 1 es el polvo proveniente de la extracción de hierro gris. La muestra 2 del rotacloque, se refiere a los lodos provenientes de extracción de aire del área de desmoldeo. La muestra número 3 corresponde a la arena y polvo provenientes del sistema de reciclamiento de arena verde. La muestra 4 es relativa al lodo proveniente de la zona de desmoldeo. Las muestras 5 y 6 se refieren a los lodos de material metálico de las máquinas de cabeza de cilindro. Por último, la muestra 7 correspondió a la arena de desecho de corazones.

Las muestras 2, 4, 5 y 6 fueron tratadas de acuerdo a la norma ecológica NTE-CRT-001/88 correspondiente a constituyentes no volátiles, obteniéndose los valores mostrados en la tabla 1.

**Tabla 1. Análisis cuantitativo de muestras de arenas de fundición de una industria automotriz**

	M2	M4	M5	M6
Determinación del pH en el estrato	6.40	6.45	7.24	7.10
Lodos secos, % en peso	71.81	78.00	91.71	95.58

Las muestras  $M_1$ ,  $M_3$ ,  $M_7$  no tuvieron este tratamiento, ya que se trataba de polvos o arenas sin fase acuosa. Una vez realizadas las pruebas preliminares, se efectuaron análisis cualitativos y cuantitativos de todas ellas utilizando las siguientes técnicas:

*Análisis cualitativo:* se utilizó activación neutrónica y se determinaron todos los metales presentes en lodos con excepción del plomo, ya que este elemento no emite radiaciones gamma.

*Análisis cuantitativo:* se utilizó espectrometría por emisión de plasma sobre la muestra 5, por tener elementos de mayor interés comercial.

En la tabla 2 se muestran los resultados de los análisis cualitativos realizados por activación neutrónica, donde se enlistan el total de elementos químicos que integraban cada muestra de arena de fundición.

**Tabla 2. Análisis cualitativo de arenas de fundición de una industria automotriz**

Muestra	Elementos	Total
$M_1$	Co, Se, Na, Mn, Mg, Al, Cl, V, Eu, W, Sm, Ce, Sn, Cr, La, As, Sb, Fe, Zn, Br, Cu, K, Ga, y Ba (Pb*)	25
$M_2$ (sólida y extracto)	Sm, Eu, Cl, La, K, Na, Al, Ca, Mn, Br, Ce, Zn, Co, As y Pb*	15
$M_3$	Co, Se, Na, Mg, Al, V, Sm, Ba, Ce, Sn, Cr, La, As, Sb, Fe, Zn, Ca, Dy, Ti, Ag y Pb*	22
$M_4$ (sólida y extracto)	Sm, Eu, Cl, K, Cr, La, As, Ga, Sc, Na, Al, Ca, Mn, Fe, Br, La, Sb, Zn, Sm, y Pb*	20
$M_5$ (sólida y extracto)	Eu, Sm, W, Fe, Cr, K, As, Sb, Ga, Mn, Co, Cu, Na, Al, Cl, Ce, Zn, Au, Ge, Pt, y Pb*	21
$M_6$ (sólida y extracto)	Sm, W, Fe, Cr, As, Sb, Ga, Co, La, Na, Al, Ca, Mn, Cl, Br, Fe, Cu, Zn, Au, Ge, Pt, y Pb*	22
$M_7$	Co, Se, Na, Mn, Mg, Al, Cl, V, Eu, Sm, Ba, Ce, Cr, La, As, Sb, Fe, Zn Cu, Ti, Ag, y Pb*	21

\*Se determina su presencia utilizando la técnica de espectrometría por emisión de plasma.

En la tabla 3 se observan los resultados cuantitativos de la muestra 5 ( $M_5$ ), ya que fue una de las más interesantes, debido a la presencia de metales valiosos y/o tóxicos contenidos en la matriz química del residuo industrial.

**Tabla 3. Análisis cuantitativo de la muestra 5**

Muestra	Concentración elemental (mg/kg)							
	Cr	V	Au	As	Ge	Co	Pt	Pb
$M_5$	758	73	29	< 5	26	60	20	72

Para estudiar la forma de uniones metálicas existentes en las arenas de fundiciones, se realizó un análisis por difracción de rayos X. De esta manera se pudieron apreciar los estados de cristalización, así como las uniones o aleaciones metálicas existentes, tales como:  $NaAlSi_3O_8$  (albita),  $Ca_2(AlMg_2Si_4O(OH)_2)$  (montmorillonita),  $SiO_2$  (cristobalita),  $(NaCa)_2 \cdot 2(FeMn)$ ,  $3Fe_2 \cdot (SiAl)_8$  (riebequita),  $Fe_5SiB_2$  (boruro de hierro y silicio),  $FeSiC$  (carburo de hierro y silicio),  $Fe_2SiTi$  (titanato de hierro y silicio),  $Ni-Cr-Fe$ ,  $CO_2GeMn$ ,  $Au_4Mn$ ,  $PbPt$ ,  $Al_3OH$  (bayerita), etc. Estas aleaciones metálicas están ocluidas en la matriz química del residuo industrial, el cual está estructurado con dióxido de silicio.

### 2.3 Tratamiento de arenas de fundición en columnas termostatzadas acopladas

Las columnas termostatzadas se diseñaron, construyeron y operaron por primera vez en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. El equipo y el proceso fueron patentados por el ININ en Estados Unidos y México [1-3]. El principal objetivo de este sistema es eliminar la toxicidad causada por los metales pesados ocluidos en RISG.

La idea de aprovechar los RISG se originó a partir de las actividades desarrolladas por países como Alemania y Japón en el aprovechamiento de los gases emitidos a la atmósfera por las termoeléctricas. Estos gases contienen bióxido de azufre, que al contacto con el agua de lluvia reacciona para formar ácido sulfúrico, uno de los constituyentes de la llamada lluvia ácida, principal responsable del deterioro de los bosques. En dichos países se bombardearon los gases con electrones en presencia de amoniaco, obteniéndose sulfato de amonio, producto utilizado en la agroindustria como fertilizante. El proceso genera un compuesto con valor agregado y, al mismo tiempo, disminuye la presencia de un gas perjudicial para el medio ambiente. El ejemplo señalado brindó a nuestro grupo de trabajo un mensaje: la contaminación puede atacarse mediante opciones que, bien estudiadas y dirigidas, podrán ofrecer resultados positivos y sostenibles.

#### a) Descripción de la columna termostatzada

El aparato comprende una columna de vidrio pyrex, la cual tiene un recinto o chaqueta de calentamiento por donde circula un fluido que proviene de un sistema termostatzado, es decir, que mantiene el interior de la columna a una temperatura constante (aproximadamente 60 °C) de acuerdo con las variables del proceso para la extracción de los metales (denominado también lixiviación) de los RISG. El aparato incluye además una fuente de suministro de aire previo a la columna, que consta de una válvula de admisión de aire, un dispositivo descarbonatador y un humidificador, estos dos últimos en el trayecto que comunica la fuente con la columna. A través del descarbonatador y el humidificador se inyecta aire para que éste llegue a la columna por medio de un sistema de dispersión que sirve para favorecer la suspensión y homogenización adecuada de la pulpa<sup>1</sup>. El dispositivo consiste en una membrana con múltiples orificios, de diámetro tal que no permitan que la pulpa la atravesase en la dirección del flujo de aire.

<sup>1</sup> Se denomina pulpa a la mezcla del residuo industrial sólido granular, reactivos químicos y agua.

Para controlar el flujo de aire que se suministra a la columna se tiene instalado un dispositivo para la medición del flujo en un punto anterior a la entrada de dicha columna. En lo que respecta al control de la temperatura del fluido de calentamiento, el sistema está dotado con dispositivos de control térmico y de flujo.

*b) Proceso de eliminación de metales*

Las arenas se muelen finamente y se suspenden en una pulpa acuosa, con una relación de sólido a líquido de uno a diez y se añaden los reactivos necesarios, es decir, de 10 a 40 g de ácido mineral o de una base, para lograr un intervalo de pH de 2, 5, 7 y 10. Se agregan de 4 a 15 g de un compuesto de la familia de los bisulfitos y de 0.3 a 1.5 g de surfactante catiónico o aniónico. La adición de este último se debe a que una parte de los iones metálicos es absorbida en la espuma o coprecipitada en la solución. La pulpa se procesa en el interior de la columna durante 2 horas, con un suministro de flujo de aire de 1.8 litros/minuto por cada litro de pulpa y se controla el pH con adiciones de ácido sulfúrico o de hidróxido de sodio. Para ello es necesario medir el pH cada 10 minutos en la primera hora del proceso, y posteriormente cada 30 minutos en la siguiente hora. Al término de la operación se extrae la pulpa de la columna de la que se registró un consumo de reactivos del siguiente orden: 100 g de ácido sulfúrico, 33 g de hidróxido de sodio, y 2 g de dodecil sulfato de sodio por cada kilogramo de arena de fundición. La pulpa se vuelve a calentar a 60 °C durante 20 minutos y se filtra en un filtro Büchner con papel filtro de poro fino, obteniéndose, por una parte, una solución rica en iones metálicos tales como oro, plata, platino, zinc, cobre, hierro, manganeso, etc. Dichos metales son susceptibles de ser separados utilizando varias tecnologías, siendo la más recomendable la separación selectiva de metales mediante electrodiálisis, ya que de esta manera la separación es además altamente eficiente. Los metales recuperados podrán ser obtenidos en soluciones con el contenido de un metal específico, o bien en polvo, para ser reutilizados, entre otras aplicaciones, en las industrias metal-mecánicas, galvanizadoras, cromadoras, etc. Aunque este último aspecto no se ha realizado en el laboratorio, se mencionan en el inciso sobre perspectivas, debido a que se trata de ofrecer un proceso integral, en donde los metales que están en solución sean reintegrados a la industria para su reutilización.

Por otra parte, también se obtuvo material sólido libre de metales pesados, con el cual se pueden fabricar ladrillos, celosías o cerámicos, que se utilizarían en la industria de la construcción. De esto se tratará posteriormente.

El pH que permitió los mejores procesos de lixiviación de metales de los desechos sólidos industriales fue en medio ácido (pH=2), mientras que en pH básicos se pudieron obtener solamente, en contadas ocasiones, buenas eficiencias de lixiviación. Por otro lado, para obtener la mayor cantidad de metal ocluido en la matriz química, lo recomendable es realizar el mayor número de operaciones sobre la misma muestra al pH óptimo, ya que uno de los objetivos del presente estudio fue investigar el rango de pH donde se obtiene una mayor eficiencia de extracción de metales utilizando columnas termostalizadas.

Se realizaron análisis cualitativos y cuantitativos de los licores de extracción por tres métodos, a saber: análisis por activación neutrónica, espectrometría por emisión de plasma y absorción atómica. Cada muestra fue analizada por quintuplicado en el caso de las dos últimas técnicas mencionadas, a fin de obtener resultados estadísticos confiables. Después de cada operación la columna es lavada con peróxido de hidrógeno y, posteriormente, con una mezcla de ácido nítrico y ácido perclórico a fin de disolver los materiales que hubiesen quedado adheridos a las paredes de la columna o al dispositivo de dispersión.

La técnica utilizada, a través de columnas termostalizadas, permite recuperar hasta un 100% de metales como vanadio, arsénico, cromo, níquel, cobalto, germanio, cobre, platino, oro y plata, así como 20% de aluminio. Para recuperar los metales de los licores se pueden seguir dos alternativas. Una de ellas es precipitar todos los metales de los licores conjuntamente, es decir, una precipitación que contendría una mezcla de metales, y la otra utilizando una técnica selectiva como la electrodiálisis, como se mencionó en líneas anteriores.

## 2.4 Aplicación del proceso de eliminación de metales en desechos de industrias nacionales

El parque industrial en México está constituido por un total de 172 mil 599 unidades industriales (Dirección General de Normatividad Ambiental, INE SEDESOL, 1992). El volumen de generación de desechos proviene de 4 sectores: 1) minería extractiva y de fundición, que genera 300 mil toneladas por día; 2) ingeniería química básica orgánica e inorgánica, con 70 mil toneladas por día; 3) agroindustria, que genera 29 mil 500 toneladas por día, y 4) resto del sector, que genera 15 mil 500 toneladas de desechos peligrosos por día. Estos materiales sólidos y semisólidos contienen diferentes concentraciones de metales tóxicos, valiosos y susceptibles de ser recuperados, eliminando de esta manera la posible contaminación al ambiente.

En México la industrialización comenzó en la década de 1940 y hasta 1971 no existía ninguna restricción legal para arrojar RISG o residuos peligrosos por doquier, y en la percepción del empresario estaba ausente el respeto al entorno. Las primeras normas técnicas ecológicas empezaron a operar a finales de la década de 1980, entre ellas la norma para determinar los constituyentes que caracterizan a un residuo peligroso por su toxicidad al medio ambiente. Fue bajo estas condiciones que en 1990 una compañía instalada en Puebla, México, manifestó su interés al ININ en caracterizar y eliminar la toxicidad, por su contenido de metales pesados, de residuos de arenas de fundición.

Las arenas de fundición son utilizadas para moldear diversas piezas en la industria metalmeccánica, automotriz y alfarera, entre otras. Recordando lo señalado anteriormente, dichas arenas están contaminadas por metales tóxicos que se combinan para formar aleaciones cuando se efectúan los procesos de fundición, y que se aglutinan, unen y reaccionan con las primeras. Nuestros estudios de difracción de rayos X de arenas de fundición originarias de una industria automotriz revelaron aspectos interesantes, tales como la presencia de aleaciones metálicas de manganeso-oro, plomo-platino, manganeso-cobalto-germanio, cromo-hierro-níquel, y aluminio-silicio-hierro, entre otras, ocluidas en dióxido de silicio.

Al aplicar el proceso descrito previamente, utilizando columnas termostatzadas, se obtuvieron importantes resultados. Por una parte, los metales extraídos simultáneamente del residuo industrial, pueden ser reciclados y, por otra, la importante disminución en la toxicidad del residuo, el cual fue utilizado para la elaboración de materiales de construcción. Dentro de los metales que es posible recuperar mediante este sistema se pueden mencionar: platino, oro, plata, cobalto, zinc, germanio, manganeso y cobre, todos con un alto valor comercial. También se recuperaron otros más, como cromo, vanadio y arsénico, altamente tóxicos.

En 1994 se estableció un convenio con el Departamento del Distrito Federal, a través del Comité de Proyectos y Estudios para la Recuperación Ambiental (COPERA) para iniciar el proyecto "Extracción de metales tóxicos de lodos industriales". Con este convenio se logró que varias empresas del Valle de México accedieran a proporcionar muestras de sus desechos industriales granulares sólidos y semisólidos. De esta manera se obtuvieron 24 muestras, siendo éstas divididas en: cuatro de empresas químicas, tres de empresas de fundición y 17 de otros sectores industriales. Algunos de los metales que pudieron ser extraídos simultáneamente con un alto grado de eficiencia de esas muestras son: oro, germanio, cromo, arsénico, plomo, zinc y hierro. Mediante estas experiencias se pudo ratificar que el equipo y procesos utilizados podrían aplicarse para tratar diferentes residuos industriales con distintas matrices químicas.

En los últimos años se han logrado afinar varios aspectos relativos a la investigación sobre este tópico. De esta manera se desarrolló, en 1995, un trabajo de investigación sobre la evaluación por PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) de la eficiencia de una columna termostatzada experimental, la cual fue diseñada para recuperar por lixiviación los metales contenidos en arenas utilizadas para la fundición de automotores. Los resultados obtenidos de esta evaluación permiten plantear soluciones alternativas al problema de almacenar las enormes cantidades de arena residual contaminada con metales que la industria metalúrgica produce, ya que dicha arena, después del tratamiento que aquí se considera, podría ser reutilizada con otros fines industriales. El trabajo consistió en usar un haz de protones de 3.55 MeV para irradiar "al aire" muestras de arenas provenientes de los principales procesos de fundición de una planta automotriz, así como también para irradiar muestras de la fase semisólida (lodos) obtenidas del tratamiento de la arena lixiviada en la columna termostatzada. El análisis cuantitativo elemental de las muestras por la técnica PIXE

permitió determinar el grado en que cada proceso de fundición contamina la arena, así como la eficiencia de recuperación para cada elemento analizado asociada a la fase líquida (licor) que resulta del proceso de lixiviación en la columna [4].

En 1997 se recibió una muestra de residuos industriales procedentes de arenas de fundición de una empresa automotriz establecida en Cuautitlán, Estado de México, otra más de una industria de pinturas y una última de una empresa de pesticidas en Ecatepec, Estado de México [5]. Estas muestras fueron procesadas utilizando el equipo y el proceso patentados y una vez más pudimos corroborar la eficiencia de nuestra tecnología para realizar lixivaciones en residuos industriales granulares con diferente composición en su matriz química.

En 1998 se publicó un artículo sobre la lixiviación de residuos industriales peligrosos en donde se incluye el diagrama de una planta piloto para la extracción de metales pesados, así como la estimación de los costos de la misma [6].

En el año 2002 se realizaron trabajos de lixiviación utilizando lodos y cenizas de la planta industrial Reciclagua, localizada en el corredor industrial del Río Lerma, en el Estado de México, utilizando columnas termostalizadas acopladas y ácido dietilentriaminpentaacetato (DTPA) como agente complejante, demostrando que la utilización del DTPA mejoraba sustancialmente la eficiencia de extracción de los procesos de lixiviación [7].

En el año 2006, el autor fungió como editor huésped de la revista inglesa *International Journal of Environment and Pollution* (IJEP), en donde fueron publicados 18 artículos de investigadores mexicanos, contenidos en tres números de dicha revista [9].

## 2.5 Equipos y diseños de proceso de eliminación de metales en sólidos granulares

Se han diseñado y construido equipos para los procesos de lixiviación de metales, los cuales ya han sido patentados. En la figura 1 se muestra un diagrama de la columna termostalizada, donde se pueden apreciar los componentes fundamentales de la misma. Se trata de una columna de laboratorio elaborada de vidrio pyrex de doble fondo, esto último con el fin de que en este espacio circule un fluido (agua o aceite) para calentar la columna; el fluido entra en la parte inferior de la columna y sale por la superior. La parte inferior de la columna tiene una membrana de vidrio poroso a fin de que pueda entrar aire impulsado por una compresora y actúe sobre la pulpa, la cual es la mezcla del residuo industrial sólido granular con diferentes agentes químicos. Entre estos últimos están un agente complejante, un agente reductor y un agente tensoactivo. El proceso dura 2 horas y el flujo del aire que entra a la columna a través de la membrana de vidrio poroso es de  $1600 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

En la figura 2 se muestra un esquema del proceso utilizado para la extracción de metales tóxicos de desechos sólidos industriales granulares, utilizando columnas termostalizadas acopladas. Con este proceso se ahorra energía y tiempo, ya que cada columna sirve para analizar el proceso de lixiviación en un intervalo específico de pH, y el fluido recorre las cuatro columnas. En la figura 3 se muestra un diagrama para la instalación de una planta piloto, a fin de procesar una tonelada por hora de diferentes RISG aplicando las columnas. Los desarrollos en esta temática han dado origen a varias tesis de licenciatura y doctorado [10-14].

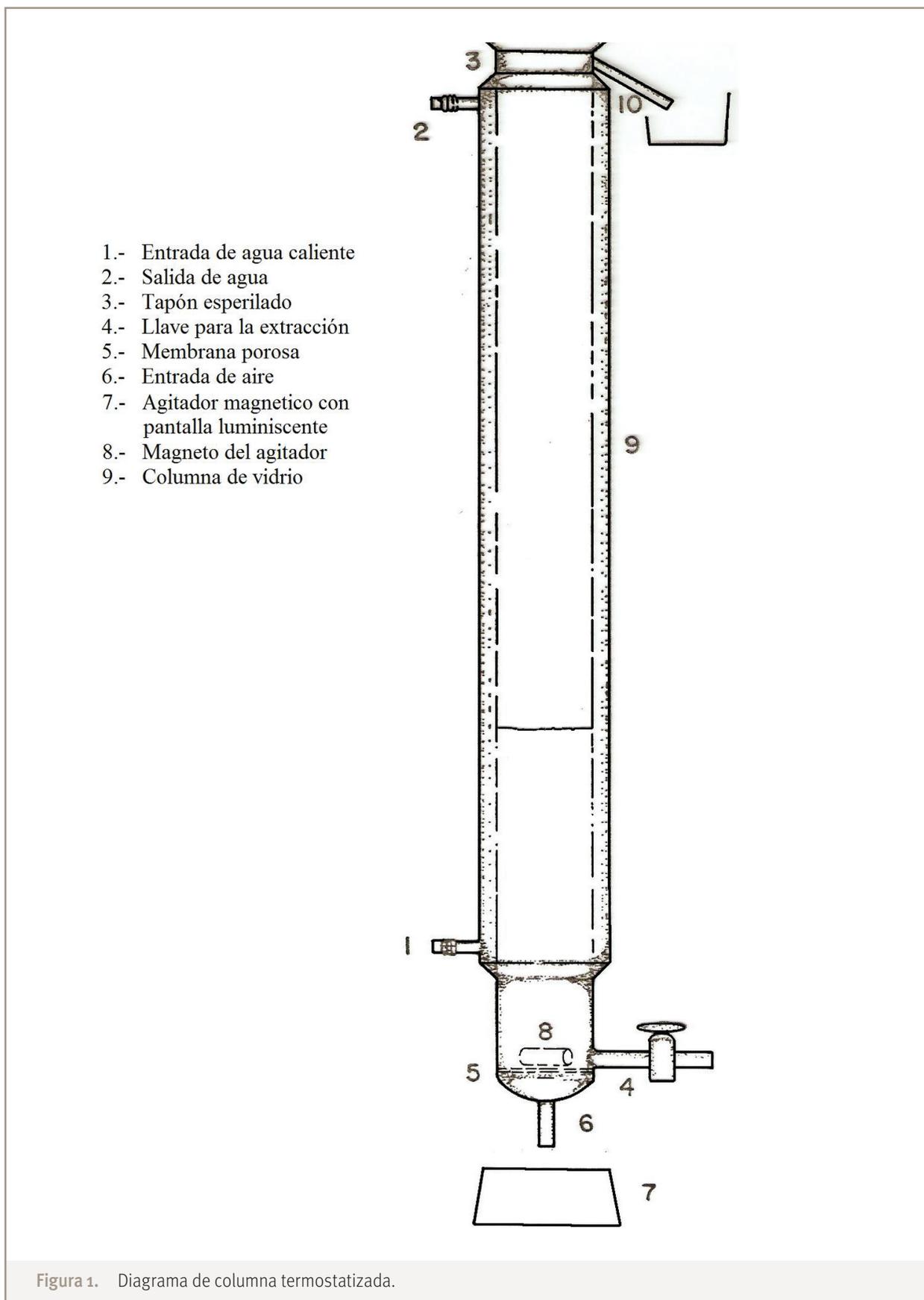


Figura 1. Diagrama de columna termostatazada.

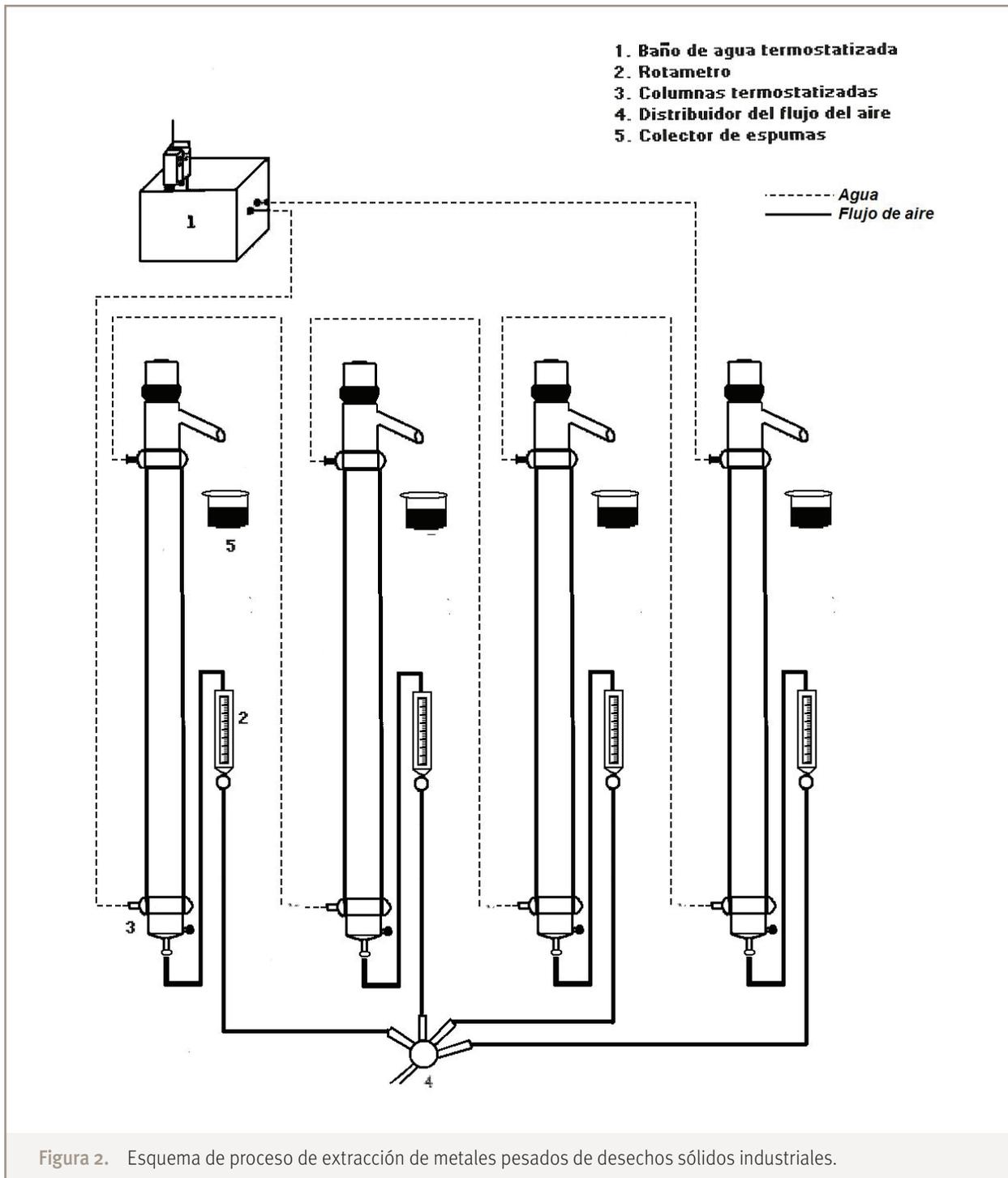


Figura 2. Esquema de proceso de extracción de metales pesados de desechos sólidos industriales.

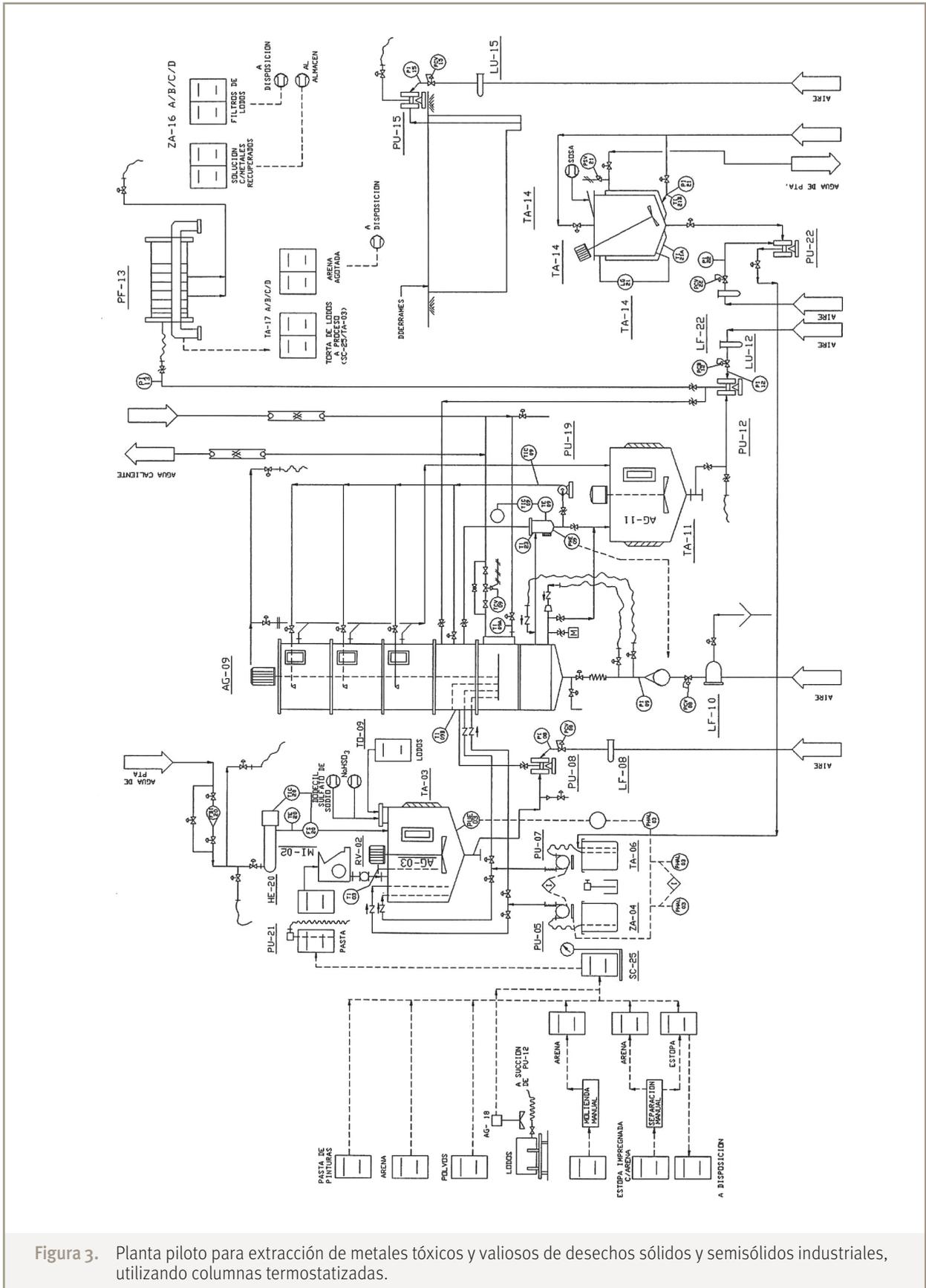


Figura 3. Planta piloto para extracción de metales tóxicos y valiosos de desechos sólidos y semisólidos industriales, utilizando columnas termostatzadas.

### 3. La corrosión y el medio ambiente

#### 3.1 Aspectos generales sobre la corrosión y estrategias para contrarrestarla

El grupo ha desarrollado también trabajos en relación con la corrosión sobre estructuras metálicas y su impacto al medio ambiente. De esta manera se han llevado a cabo investigaciones sobre el bismuto, del cual México es uno de los principales productores [15-16], así como de aleaciones fosfatadas de Zn/Mn y fosfato de cromo, para mitigar la corrosión en aceros al carbono, aluminio y de acero inoxidable 304 sensibilizado. Se desarrolló un prototipo y un proceso con posibilidades de aplicarlo en las industrias nuclear, automotriz y metalmeccánica. Este último aspecto se ampliará en la siguiente sección.

La corrosión es el ataque destructivo a un metal o aleación, causada por una reacción química o electroquímica bajo condiciones diversas. La corrosión ha sido también definida como el proceso de deterioro de un metal, motivado por la interacción con el medio, lo cual afecta las propiedades que se desea preservar. Esta definición, por extensión, es también aplicable a materiales no metálicos como vidrio, concreto, madera, etc., e involucra el concepto popular de corrosión como un proceso que demanda prevención y control.

El aspecto económico de la corrosión es uno de los principales factores que hacen que muchos investigadores dediquen su esfuerzo a su estudio y prevención. Las pérdidas económicas provocadas por la corrosión suman millones de pesos. Estos efectos nocivos de la corrosión se clasifican como pérdidas directas e indirectas.

#### 3.2 Recubrimiento fosfatado para mitigar la corrosión

La necesidad de estudiar las opciones para evitar el deterioro corrosivo de metales, cuyos productos son tóxicos cuando se disuelven y se difunden a la flora, fauna o mantos freáticos, condujo a la búsqueda de una alternativa viable, técnica y económicamente, para prevenir la corrosión.

Los recubrimientos fosfatados se aplican sobre superficies ferrosas y no ferrosas y están compuestos por pequeños cristales de fosfato de zinc, hierro, cromo o magnesio. Estos recubrimientos inorgánicos retardan la corrosión y promueven una mayor adherencia de la pintura protectora.

Los recubrimientos fosfatados se utilizan como primarios, es decir su función es la de ofrecer mayor adherencia (también denominado “anclaje”) en la interfaz entre el metal y el recubrimiento superior. Esto último puede ser realizado con una resina o alguna pintura anticorrosiva. Los fosfatados depositados sobre el metal no son solamente estables y químicamente inertes a los acabados orgánicos, sino que también absorben y adhieren los recubrimientos al metal. La razón más importante para usar un recubrimiento fosfatado es prevenir o retardar la propagación de la corrosión bajo la pintura, incluso en las áreas cercanas a las zonas en las que pudiera existir una ruptura.

#### 3.3 Métodos para aplicar los recubrimientos fosfatados

Existen cuatro tipos de recubrimientos fosfatados en uso: el de hierro, el cristalino de zinc, el microcristalino de zinc y el de manganeso. A continuación se describen brevemente los procedimientos de aplicación.

##### a) Inmersión

Mediante este método se pueden aplicar todos los tipos de recubrimientos fosfatados mencionados anteriormente. El tiempo de aplicación es de aproximadamente 5 minutos y su mayor ventaja es que proporciona un mayor espesor de recubrimiento, siendo esta técnica una de las más difundidas y aplicadas para obtener primarios elaborados de fosfatados.

##### b) Rociado (Spray)

Los recubrimientos fosfatados de zinc y de hierro son aplicados mediante este método, los de manganeso no. Este método hace posible la aplicación en un tiempo menor al de inmersión. El rociado por spray requiere una aplicación no mayor a los 60 segundos y los espesores obtenidos en promedio son de 1 a 2  $\mu\text{m}$ .

c) *Fosfatado electroquímico*

El proceso toma entre 0.5 y 5 minutos de polarización electroquímica, seguida de consolidación química del depósito para un tiempo total de 14 minutos, consiguiéndose de esta manera un recubrimiento uniforme de baja porosidad. La desventaja de este proceso es el costo elevado de instalación y el uso de una fuente de energía eléctrica.

d) *Fosfatado utilizando un dispositivo móvil*

La metodología, el proceso y el prototipo del dispositivo móvil fueron desarrollados por nuestro grupo con ayuda de diversos especialistas del ININ, realizándose las pruebas operativas en el propio Instituto. El equipo utilizado para fosfatar, montado en un dispositivo móvil, permite realizar el proceso *in situ*, independientemente de la forma exterior del sustrato. El rendimiento es satisfactorio, pues con un litro de solución es posible fosfatar hasta 2 m<sup>2</sup> de sustrato, con un espesor de recubrimiento que varía desde 12 µm utilizando aluminio como sustrato, hasta 17 µm utilizando acero al carbono. Otro material con el que se han obtenido resultados promisorios es el acero inoxidable 304, ya que puede ser sensibilizado cuando una pieza es soldada y se une a otro material. La sensibilización es el proceso que resulta por la precipitación de carburo de cromo en el límite de grano, produciendo consecuentemente el empobrecimiento del cromo en la superficie del metal y volviéndose más vulnerable al ataque de agentes agresivos. Si esto último llegase a pasar, entonces es posible colocar una película de recubrimiento fosfatado sobre el cordón de soldadura y áreas cercanas, aplicando posteriormente capas de pinturas para proteger la superficie metálica y alargar la vida del material.

### 3.4 Funcionamiento del dispositivo móvil

En la figura 4 se presentan las partes y componentes del proceso y el equipo para aplicar el recubrimiento fosfatado. Las operaciones de calentamiento de la solución fosfatante se realizan a una altura aproximada de un metro por encima del dispositivo móvil (3). El calentamiento se lleva a cabo por medio de un baño termostatzado (1) que utiliza aceite, el cual permite mantener la temperatura de la solución a la salida en 80 °C, en el caso del fosfatado sobre acero al carbón, y a 30 °C en el caso del fosfatado sobre aluminio. Cuando se ha alcanzado la temperatura deseada la solución fosfatante fluye por gravedad a través de un ducto flexible de material no fosfatable aislado térmicamente (2) hacia el cuerpo del dispositivo móvil (3), el cual recibe la solución y lleva a cabo su dispersión y aplicación sobre el sustrato metálico (4) únicamente mediante el contacto directo de la solución y el sustrato (4). La solución sobrante es recogida y enviada hacia un recipiente (5) que puede o no estar inmerso en un baño termostatzado opcional (6). Por medio de una bomba la solución fosfatante será enviada de regreso al baño termostatzado (7) a través de un ducto no fosfatable aislado térmicamente (8).

En la figura 5 se muestra el diagrama del dispositivo móvil empleado para fosfatar, el cual consiste de un cuerpo principal de forma semiesférica (11), que forma una cámara interior (16) y que está construido totalmente de nylon. El dispositivo tiene tuercas hexagonales (9) que permiten unir al dispositivo (11) con el ducto flexible aislado térmicamente (2) que lleva la solución fosfatante. En la parte superior del cuerpo principal (11) del dispositivo, se encuentra un conector (10) que lleva la solución fosfatante desde la salida del ducto (2) hasta el cuerpo del dispositivo (11). Este conector (10), tiene una salida inferior perforada de forma esférica (12) que permite dispersar la solución fosfatante sobre la superficie a tratar. En el interior de la cámara (16) y colocadas encima de una placa circular perforada (14) se encuentran unas esferas de material cerámico (13) que sirven para ayudar a la distribución de la solución dentro del cuerpo del dispositivo, de modo que pueda ser esparcida a lo largo de toda la placa circular perforada (14). Alrededor de la placa circular perforada (14), se encuentra una tuerca circular (15) que permite acceder al interior de la cámara (16) del dispositivo en caso de que se requiera limpieza.

Este proceso se lleva a cabo durante el tiempo necesario para obtener el recubrimiento deseado. El equipo y el proceso están patentados en el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial [17,18].

La adherencia de la película de fosfatado, con y sin pinturas, fue analizada de acuerdo con la normativa del ASTM D4541-85 y NACE. Los resultados mostraron la excelente adherencia que ofrece la película de fosfatado en las interfaces metal-recubrimiento y recubrimiento-pintura. También se realizaron pruebas de resistencia a la corrosión utilizando la cámara salina, con el objeto de determinar la corrosión de los metales y el grado de protección que les proporcionan los recubrimientos orgánicos e inorgánicos. La cámara salina es una técnica acorde con la normativa ASTM B117, mediante la cual se realizan pruebas aceleradas de corrosión sobre muestras o probetas metálicas. Se observó que en las pruebas aplicadas a materiales de acero al carbono, de aluminio 1300 y de aluminio 6061-T651 no se presentó ningún ataque corrosivo ni tampoco hubo desprendimiento o formación de ámpulas en la película. En cambio, los paneles que fueron exclusivamente pintados sí presentaron problemas de corrosión por picadura. En los materiales que no fueron ni pintados ni fosfatados se observó un proceso severo de corrosión. Sobre este tópico se han realizado asimismo varias tesis de licenciatura y maestría [20,24], así como publicaciones acerca del uso de recubrimientos fosfatados en materiales metálicos en la industria automotriz [19].

Las últimas investigaciones que hemos llevado a cabo en el ININ permiten asegurar que es posible fosfatar aceros inoxidables 304 sensibilizados, mediante la técnica patentada por el ININ aplicada a aceros al carbono, con lo cual se abren perspectivas y nuevas aplicaciones de esta tecnología mexicana.

## 4. Perspectivas

### 4.1 Metalúrgicas

La recuperación selectiva de metales en licores provenientes de la lixiviación, aplicando columnas termostalizadas de desechos sólidos industriales y utilizando la técnica por electrodiálisis, permitirá, por un lado, obtener el metal o metales de interés para ser reutilizados, con lo que se evitará que se consideren como desechos, eliminándose por lo tanto los gastos de tratamiento y/o almacenamiento. Por otro lado, se recuperarán las soluciones empleadas para la lixiviación de las muestras cuando éstas fueron procesadas a través de columnas termostalizadas. Estas soluciones se recircularán por la columna para seguir con el proceso de lixiviación, promoviendo de esta manera un manejo integral del producto y reactivos utilizados durante el proceso.

Los productos metálicos que se podrán obtener tienen una amplia gama de posibilidades para su uso como por ejemplo:

- a) Obtención de polvos metálicos.
- b) Tecnología de realización de películas metálicas delgadas.
- c) Depósitos metálicos por spray térmico o plasma.
- d) Depósitos metálicos por procedimientos electroquímicos.

La electrodiálisis es una técnica cara, que involucra la utilización de membranas aniónicas y catiónicas, así como de direccionadores de flujo, pero su implantación significará la obtención de productos puros, los cuales se recuperan selectivamente.

### 4.2 En la ingeniería civil

Los desechos sólidos industriales son el resultado de procesos de producción destinados al abandono que contaminan al medio ambiente. Con la propuesta de su reutilización (fabricación de bloques, celosías, azulejos, etc.) se reduce su volumen, aprovechándose como materia prima y mejorándose la situación ambiental.

Con el reciclaje de estos residuos se crea una tecnología que permite conservar los recursos naturales, sin tener que afectar al medio ambiente con impactos negativos en la explotación de materia prima para

la fabricación de materiales de construcción. Estos materiales son refractarios, debido a que los silicatos y el aglomerante (caolín, arcillas), tienen propiedades térmicas que pueden soportar altas temperaturas (800 °C) sin alterar la estructura de la pieza. La elección del aglomerante se basa en las características del material sólido (arenas de fundición, residuos mineros, tierras diatomáceas, etc.), considerando que el aglomerante (caolín, arcilla) debe ser de bajo costo y poseer propiedades mecánicas favorables en el material fabricado.

### 4.3 Agrícolas

En el corredor industrial de Toluca se localiza una planta de tratamiento, cuyos lodos y cenizas contienen gran cantidad de metales ocluidos en su matriz y son susceptibles de recuperarse y aprovecharse, para lo cual se recomienda el proceso y el equipo utilizado en la columna termostaticada.

El DTPA es un importante agente quelante, que forma complejos muy estables con un gran número de iones metálicos. Mediante su uso fue posible obtener mejores eficiencias de lixiviación de metales de lodos y cenizas, en comparación con el proceso de lixiviación, donde no fue utilizado. Sin embargo, dado su alto costo, su uso podría resultar limitado, por lo que es necesario seguir realizando más trabajos experimentales con otros agentes complejantes cuyo costo sea menor.

Este primer paso para la recuperación de metales de cenizas y lodos promueve la realización de estudios para extraer una mayor cantidad de metales de los RISG y además, dado que el subproducto (desechos sólido y lixiviado) guarda una gran cantidad de nitrógeno y material orgánico, en esta perspectiva será recomendable para aprovecharlo como fertilizante.

### 4.4 Planta piloto para el tratamiento de residuos industriales sólidos granulares

Como se ha mencionado en este trabajo, el volumen de producción diaria de RISG en México y seguramente a nivel mundial, suma varios cientos de miles de toneladas, por lo que es necesario crear centros de compilación de los residuos mencionados en diferentes sectores. Por ejemplo, en el Valle de México, uno podría estar ubicado en Ecatepec, otro en Naucalpan, uno más en Vallejo, etc. Cada uno de estos centros podría tener una instalación para el tratamiento de los residuos, por un lado, obteniendo un valor agregado de los productos sólidos descontaminados y de los licores de lixiviación, y por otro lado, fomentando la creación de empleos. Por ende, un beneficio adicional sería evitar que estos residuos se abandonen a cielo abierto y al mismo tiempo promover la creación de normativas para que las empresas traten sus residuos. En este aspecto, el ININ cuenta con los parámetros preliminares para la instalación de una planta piloto, como ya se ha mencionado en el presente documento.

### 4.5 Recubrimientos fosfatados en diferentes sectores industriales

Ante el grave problema de contaminación por metales debido al deterioro de las estructuras metálicas por agentes corrosivos, así como para evitar accidentes fatales por piezas metálicas corroídas, como el sucedido en Guadalajara en la década de 1980, es importante concienciar a las industrias sobre el mantenimiento de sus estructuras metálicas, por lo que deben seguirse desarrollando estudios y aplicaciones de los recubrimientos fosfatados aplicando dispositivos móviles en metales tales como el zinc, cobre, aceros inoxidable sensibilizados, etc. Asimismo, normalizar y estandarizar el mantenimiento preventivo y correctivo de las estructuras metálicas de las empresas. Cabe mencionar que en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) se ha desarrollado el prototipo de un dispositivo móvil para la aplicación de un recubrimiento fosfatado, útil tanto para su difusión académica como para su aplicación industrial.

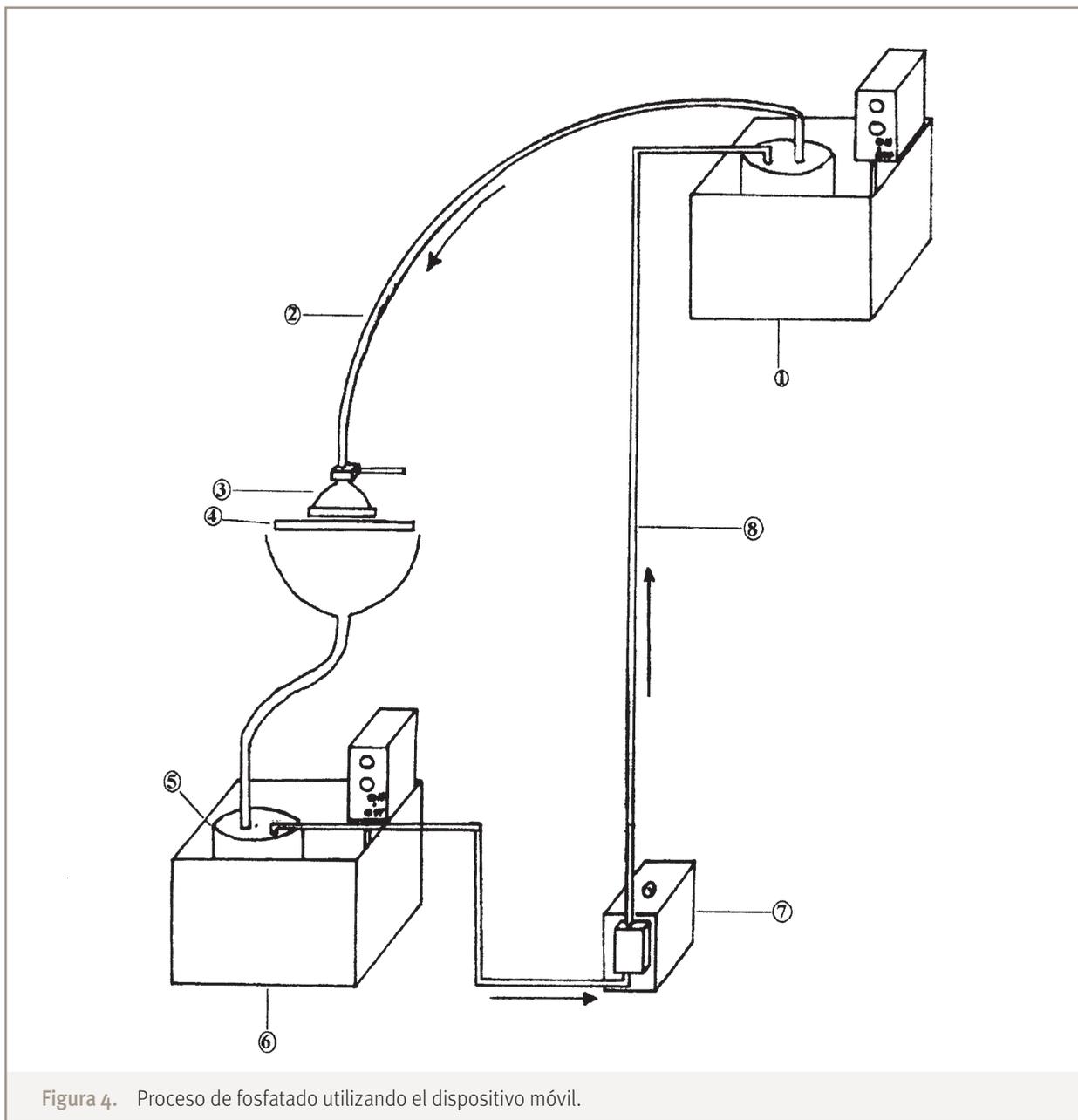


Figura 4. Proceso de fosfatado utilizando el dispositivo móvil.

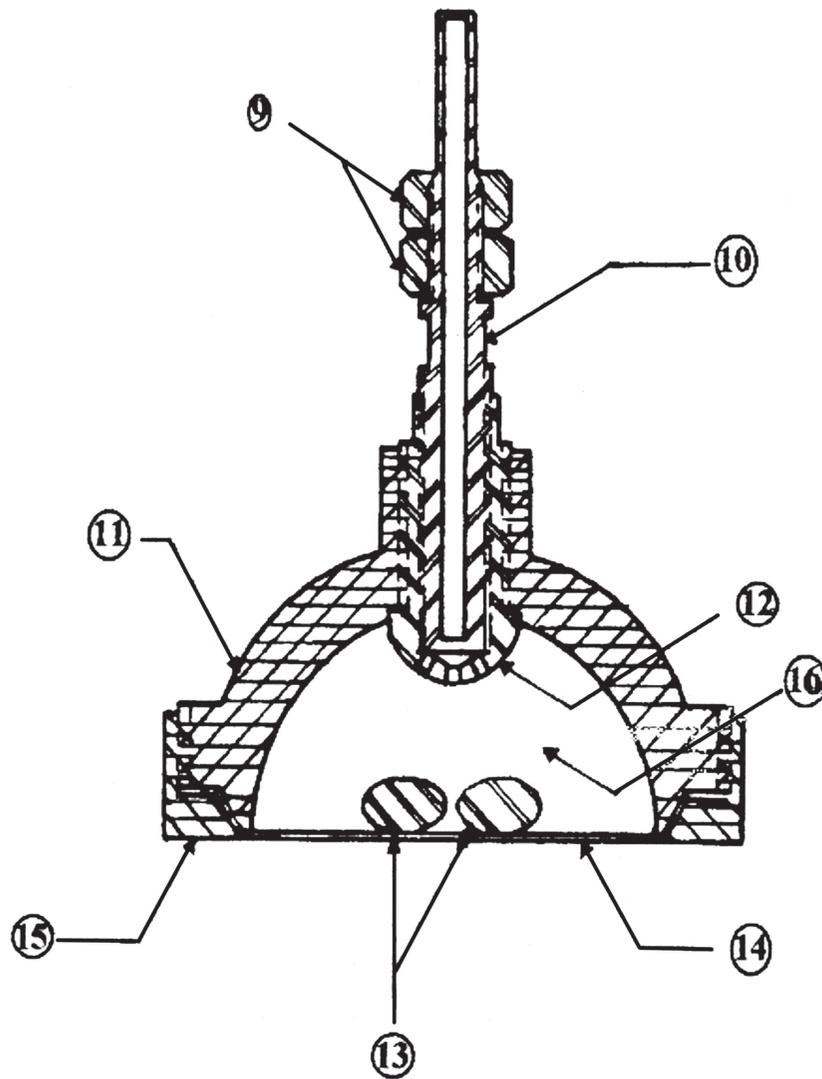


Figura 5. Dispositivo móvil para el proceso de fosfatado.

## 5. Conclusiones

Se obtuvieron dos patentes concesionadas en los Estados Unidos de América, una de ellas para el proceso y la otra por el equipo de lixiviación de RISG provenientes de arenas de fundición. Con esta tecnología mexicana es posible recuperar metales valiosos como oro, platino, plata, cobalto y titanio, entre otros, así como metales altamente tóxicos como arsénico, plomo, cromo y vanadio. Todos estos metales son susceptibles de recuperarse selectivamente mediante tecnologías de membranas de separación y reutilizarse industrialmente. Asimismo, se obtuvo una patente mexicana del mismo proceso y equipo, concesionada por el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI). Los trabajos de investigación que se han realizado posteriormente confirman que es posible recuperar metales de otros RISG, como son los provenientes de la industria minera (jales), tierras diatomáceas, galvanoplastia, lodos y cenizas provenientes de plantas incineradoras, etc. Se ha desarrollado también un paquete tecnológico que contiene los diagramas preliminares para la instalación de una planta piloto, a fin de tratar los RISG de diferentes industrias. Su finalidad es, por una parte, eliminar la acumulación de residuos almacenados a cielo abierto, cuyos elementos tóxicos migran a la flora, fauna y eventualmente al ser humano, produciendo en este último diversas enfermedades y posiblemente hasta la muerte, y por otro lado, también utilizar el residuo sólido lixiviado para la elaboración de materiales de construcción o de materiales cerámicos, obteniéndose de esta manera un valor agregado en los materiales tratados, cuyas excelentes propiedades físicas y mecánicas son óptimas para la industria de la construcción.

Otro aporte importante de los trabajos llevados a cabo por nuestro grupo ha sido la obtención de dos patentes mexicanas concesionadas por el Instituto Mexicano de las Propiedad Industrial (IMPI). Una se refiere a un proceso y un equipo para fosfatar mediante un dispositivo móvil al acero al carbono, mientras que la segunda se refiere a un proceso y un equipo para fosfatar aluminio mediante un dispositivo móvil. Estos materiales son fundamentales en la industria nuclear, automotriz, aeronáutica, naviera, etc. Esta tecnología mexicana prolonga la vida útil de los materiales metálicos y disminuye la emanación de metales tóxicos al medio ambiente debida a los procesos corrosivos.

El recubrimiento de fosfato aplicado mediante el dispositivo móvil termostatzado puede utilizarse sobre estructuras metálicas fijas o difíciles de transportar. Es posible, con el proceso y el equipo descritos en este trabajo, obtener espesores de recubrimiento fosfatado de 12  $\mu\text{m}$  en aluminio y 17  $\mu\text{m}$  en acero al carbono. Ofrece una excelente adherencia en las interfaces metal-primario y primario-pintura, así como alta resistencia a la corrosión. Investigaciones recientes realizadas en el ININ han permitido confirmar que es posible aplicar la técnica patentada de fosfatado sobre superficies de aceros inoxidable sensibilizados, con lo cual se amplían los usos y perspectivas de esta tecnología mexicana. De este equipo, el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares ha desarrollado un prototipo para su difusión académica y su aplicación.

## Referencias

1. Vite Torres J. Process for extracting metal values from foundry sands. *Patente USA*. No. de Serie 5,376,000, Dec. 1994.
2. Vite Torres J. Apparatus for extracting metal values from foundry sands. *Patente USA*. No. de Serie 5,356,601, Oct. 1994.
3. Vite Torres J. Aparato y proceso para extraer metales valiosos de arenas de fundición. *Patente Mexicana* No. 186702, Oct. 1997.
4. Aspiazu J, Vite J. Evaluación por PIXE (haz externo) de la eficiencia de lixiviación de una columna termostatizada para el tratamiento de arenas. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **11(1)**, 31-38, 1995.
5. Vite J, Vite M, Carreño C. Leaching of heavy metals from wastewater sludge, using a Thermostated Column. *International Journal of Environment and Pollution*. **8(1/2)**, 201-208, 1997.
6. Vite J, Vite M, Carreño C. Lixiviación de residuos industriales peligrosos por medio de columnas termostatizadas y diseño de una planta piloto. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. **14(2)**, 101-110, 1998.
7. Vite J, Vite M, Carreño C. Study of heavy metals from waste water sludge and incinerator ashes using coupled Thermostatted Columns and DTPA as complexing agent. *International Journal of Environment and Pollution*. **17(3)**, 243-253, 2002.
8. Vite J, Díaz A, Vite M, Carreño C. Application of coupled Thermostatted Columns in civil engineering and for leaching heavy metals of wastes from foundry sands and mining industry. *International Journal of Environment and Pollution*. **19(1)** 46-65, 2003.
9. Vite Torres J, Villalobos Pietrini R, Villalobos M, Hansen AM (Editores). *Environmental research in Mexico*. *International Journal of Environment and Pollution*, **26(1/2/3)**, 1-311, 2006.
10. Carreño de León M C. *Estudio por rayos X de la disminución de la concentración de metales en sólidos de aguas industriales*. Tesis de licenciatura Ingeniero Químico. Escuela de Química, Instituto Tecnológico de Toluca ITT. Tesis premiada con Mención Honorífica a nivel estatal, 1996.
11. Carreño de León M C. *Eliminación de cianuros y extracción de iones metálicos de los jales de Pachuca*. Tesis de maestría. Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Facultad de Química UAEM, 2001.
12. Soto Trinidad J L. *Caracterización mecánica y tribológica de materiales cerámicos obtenidos de residuos sólidos mineros*. Tesis de maestría con especialidad en Ingeniería Mecánica. Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME IPN). Tesis premiada con Mención Honorífica, 2004.
13. Guerrero Díaz Del Castillo J J. *Cuantificación de metales pesados de lodo residual y cenizas de la planta tratadora de aguas residuales RECICLAGUA y efectos a la salud de los trabajadores que manipulan los residuos*. Tesis de maestría en Seguridad e Higiene Ocupacional. Gobierno de Estado de México. Secretaría del Trabajo y Previsión Social. Dirección General de Trabajo, 2004.
14. Soto Trinidad J L. *Estudio mecánico probabilístico de materiales compuestos obtenidos de residuos sólidos mineros*. Tesis doctoral con especialidad en Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME, IPN). Tesis premiada con mención honorífica, 2007.
15. Vite Torres J. Estudios de la electrodeposición de bismuto a partir de un baño de pirofosfato utilizando la técnica de electrodo giratorio. *Sociedad Química de México*. **35(4)**, 165-168, 1991.
16. Vite Torres J. Estudios de la cinética de electrodeposición de bismuto en presencia de DTPA, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. *Sociedad Química de México*. **37(3)**, 129-135, 1993.
17. Vite Torres J. Dispositivo móvil termostatizado para recubrir con fosfato de cromo al aluminio. *Patente Mexicana* No. 245904, junio 2007.

18. Vite Torres J. Dispositivo móvil termostatzado para recubrir con una aleación fosfatada de Zn-Mn acero al carbono. (Divisional de patente). *Patente mexicana* No. 268538, julio 2009.
19. Vite-Torres J, Vite-Torres M, Peña-Bautista A, Villafranco-Ruíz J, Ollea-Cardozo O. Application of the thermostated mobile device for phosphating steel and aluminum used in the automotive industry. *International Journal of Materials and Product Technology (IJMPT)*. **23(1/2)**, 149- 162, 2005.
20. Briseño Magaña S A. *Aplicación de técnicas de fosfatación sobre acero al carbón y aluminio, utilizando como agente oxidante la nitroguanidiana*. Tesis de Ingeniería Química. Facultad de Química UAEM, 1995.
21. Villafranco Quiroz J. *Estudio comparativo del fosfatado sobre acero al carbono y aluminio utilizando una celda termostatzada y un dispositivo móvil*. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química, UAEM, 1999.
22. Peña Bautista A. *Caracterización mecánica y tribológica del aluminio 6061-T 651 y del aluminio 6061 T 651 con recubrimiento de fosfato de cromo*. Tesis de maestría con especialidad de Ingeniería Mecánica. Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME, IPN). Tesis premiada con Mención Honorífica, 2002.
23. Rangel Lozada J C. *Estudio de corrosión en recubrimientos de fosfato de cromo sobre aluminios 6061-T651 utilizando técnicas electroquímicas y gravimétricas*. Tesis de licenciatura en Ingeniería Metalúrgica. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), 2006.
24. Cruz Vázquez J P. *Recubrimientos de fosfatado sobre acero 304 sensibilizado*. Tesis de maestría, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Unidad Altamira, Instituto Politécnico Nacional, mayo 2010.