



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO MONOGRAFICO DE DOS SECTORES  
INDUSTRIALES QUE CONTRIBUYEN A LA CON-  
TAMINACION DEL AGUA CON CROMO VI.

## TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U Í M I C O  
P R E S E N T A :

MARIA ESTELA BENITEZ SANCHEZ

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1989



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## RESUMEN

El presente trabajo es un informe general de la investigación que se realizó sobre las industrias de la Curtiduría y de la Galvano Plastia o de Acabado de Metales. La investigación se realizó por la preocupación personal en el impacto ecológico que ocasiona el cromo, principalmente en su estado hexavalente, mencionándose algunos efectos causados en el organismo humano. Se presenta una descripción general de las características de ambas industrias, como su localización geográfica, los procesos involucrados en cada una de las industrias. Se menciona algo referente con las tecnologías y su efecto en cuanto a las aguas residuales.

La importancia de conocer los procesos radica en el conocimiento del uso del agua, en que pasos es utilizada y en que forma y cantidad se lleva a cabo. En base a lo antes mencionado se hace una descripción en forma general de cada uno de los pasos de cada proceso con el objeto de estimar el uso y las condiciones del agua y así poder evaluar las características de las aguas residuales en cada paso del proceso y las del proceso en general. En función de esto se podrá proponer el método de tratamiento, reuso y disminución de las aguas residuales como posteriormente se realizó.

Se mencionan algunos aspectos de los cuales depende la calidad del producto y del agua a utilizar así como la cantidad de la misma.

Se mencionan las condiciones de las aguas residuales correspondientes a ambas industrias y principalmente de que están constituidas (en cuanto a desechos) en forma general independientemente de la tecnología empleada.

En cuanto a la legislación vigente en nuestro país se investiga lo referente a los máximos tolerables por el Reglamento del Control y Prevención de la Contaminación del Agua.

Sobre el control de la contaminación, en función de las observaciones hechas a los resultados o datos presentados, se plantean alternativas de tratamiento y se proponen algunas opciones sobre el reci

claje o reuso, y ahorro del agua dentro del proceso mismo y de la recuperación de productos y subproductos en algunos pasos del proceso con el objeto de reducir la descarga de contaminantes en los drenajes municipales.

En forma general al informe consta de las respectivas tablas - en cada uno de los casos importantes para cada una de las industrias, anexando los diagramas de los procesos propuestos para la reducción de la contaminación y cumplir con el Reglamento correspondiente a las aguas residuales de índole industrial.

También se hacen una serie de recomendaciones con el objeto de consumir la mínima cantidad posible de agua, especialmente en los pasos en los que es clave el uso de ella en cada proceso.

Con las propuestas hechas para disminuir la contaminación, no solo se logra un ahorro de agua, y disminución de la contaminación en los efluentes, sino también una recuperación de materia prima, lo cual tiene una gran importancia económica para el industrial.

El informe global que aquí se presenta es producto de las diferentes fuentes de consulta a las cuales se recurrió para conocer un poco más a fondo los problemas de recursos y de impacto ambiental al que un cierto sector industrial se tiene que enfrentar en la producción o elaboración de cierto artículo y de la manera como mejor puedan solucionarse este tipo de problemas.

## INTRODUCCION, OBJETIVOS Y ALCANCE.

Realizando una investigación entre las industrias que consumen cromo y lo descargan en las aguas residuales, se seleccionaron dos de las industrias que dentro de su proceso consumen grandes cantidades de cromo como son las industrias de la Curtiduría y de la Galvanoplastia o Acabado de Metales. El motivo principal por el que se seleccionó este sector industrial cuya característica es el contenido de cromo en sus aguas residuales, fue la preocupación del impacto ambiental que ocasiona el Cromo; principalmente en su estado hexavalente (Cr), sobre todo en el organismo humano independientemente de la vía por la que llegue a él.

Entre los trastornos que ocasiona al organismo humano el Cr - IV están las úlceras gastrointestinales, úlceraciones en las vías respiratorias y la piel, afecciones en los órganos internos como el cerebro, hígado, páncreas, pulmón, riñón, etc.; incluso llegando a ocasionar cáncer en los diferentes órganos antes mencionados; y también mutaciones genéticas; ocasiona la pérdida del pelo, astigmatismo, inducción de abortos en mujeres embarazadas, etc.

Puesto que este tipo de industrias consumen agua dentro de su proceso, es necesario conocer éste así como la forma en que se realizan sus descargas. Dicho estudio se considera indispensable ya que en base a ello se posee un marco de referencia para tomar decisiones congruentes con la situación, tanto cuantitativa como cualitativa de las aguas residuales en referencia a las concesiones de aprovechamiento de agua y las posibilidades de tratamiento de sus afluentes.

La reglamentación nacional para prevenir y controlar la contaminación del agua prevee un tratamiento a los efluentes de aguas residuales de todas las industrias del país.

Siendo las industrias de la Curtiduría y Galvanoplástica importantes en cuanto al consumo del agua, adición de contaminantes y manejo de las aguas residuales se consideró necesario investigar más a fondo las características de este tipo de industrias. Tanto la industria de curtientes como la de acabado de metales ( en especial esta

última) descargan en sus efluentes residuales cantidades apreciables de contaminantes que afectan adversamente el tratamiento y el reuso potencial de las aguas residuales. Entre los contaminantes que descargan, se encuentran los iones metálicos de considerable valor comercial. La práctica de la Ingeniería Sanitaria indica que económicamente es más aconsejable remover los contaminantes en las descargas mismas y no después de que han sido diluidas en los colectores municipales con las aguas negras. En otros países es práctica común el combinar el proceso de tratamiento de las efluentes de este sector industrial con la recuperación de los subproductos presentes en las descargas, con los consiguientes beneficios económicos: en México esta práctica ha recibido poca atención a pesar de que los problemas que ocasionan los contaminantes en las descargas son bien conocidos, en particular en el Valle de México y el estado de Monterrey.

Los objetivos por cumplir en este trabajo son:

- Determinar los procesos que utilizan agua dentro de estas industrias, así como el uso que se le dá a la misma en dichos procesos y los volúmenes que de ella se consumen.
- Conocer la calidad de la agua requerida.
- Detectar la generación de aguas residuales, sus volúmenes y sus características físicas y químicas.
- Efectuar un balance general de masa.
- Definir los dispositivos que existen actualmente en el control de la contaminación del agua.
- Definir las alternativas de tratamiento basándose principalmente en el cumplimiento del Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Agua; y después en los tratamientos necesarios que sean factibles de aplicar.
- Conocer los procesos que tienen menos probabilidad de usar agua, el uso que se le puede dar a ésta y la recuperación de los subproductos que deriva en el ahorro de agua.

## GENERALIDADES

El elemento.— El cromo (Cr), elemento número 24 de la tabla periódica, pertenece a la sexta familia de los elementos de transición cuyas características son las siguientes:

Número atómico: 24; peso atómico: 51.996; densidad: 7.19g/ml;

punto de fusión: 1875°C; punto de ebullición: 2665°C;

Estructura cristalina: cúbica centrada en el cuerpo:

Radio atómico: 1.30 Å; Electronegatividad: 1.6 Paulings;

Conductividad eléctrica: 0.078 microhms<sup>-1</sup>;

Conductividad Térmica: 0.16 cal/cm<sup>2</sup>/cm/°C/seg;

Calor específico: 0.11 cal/g/°C;

Calor de fusión: 3.3 kcal/g-átomo;

Calor de vaporización: 72.97 kcal/g-átomo.

El cromo es un metal blanco, duro, brillante y frágil. Es extremadamente resistente a los agentes corrosivos ordinarios, lo cual explica sus amplias aplicaciones para formar capas protectoras mediante depósito electrolítico (cromado). El metal se disuelve con cierta facilidad en ácidos minerales, por ejemplo clorhídrico o sulfúrico, pero no es atacado por agua regia ni por ácido nítrico, ni concentrado ni diluido. Estos reactivos vuelven pasivo al metal. en una forma que hasta ahora no está bien aclarada. Los potenciales de electrodo del metal son los siguientes:



Estos valores demuestran que, cuando está pasivado, el metal es bastante activo. Desplaza fácilmente al cobre, estaño y níquel de las soluciones acuosas de sus sales.

A temperaturas elevadas, el cromo se combina directamente con oxígeno, azufre, silicio, boro, nitrógeno, carbono y halógenos.

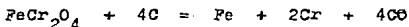
La configuración electrónica del elemento es (Ar) 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>. El estado de oxidación más alto del cromo corresponde a los electrones 3d y 4s. El cromo (VI) solo existe en oxo especies como CrO<sub>3</sub>

$\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{CrO}_2\text{O}_7$  y es fuertemente oxidante. Fuera de las similitudes estequiométricas, el cromo solo se parece a los elementos del grupo VI del azufre en la acidez del trióxido y en la naturaleza covalente y la facilidad con que se hidroliza el  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .

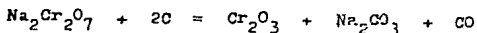
Especies con  $\text{Cr}^{\text{V}}$  y  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  se forman como intermediarios transitorios en la reducción de soluciones de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , pero se trata de estados de oxidación que no poseen compuestos estables en solución acuosa, porque se desproporcionan fácilmente a  $\text{Cr}^{\text{III}}$  y  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Sin embargo, existen algunos derivados sólidos y algunos gaseosos en los cuales el estado de oxidación es V o IV.

El estado más estable e importante es el  $\text{Cr}^{\text{III}}, d^3$ , que en los complejos octaédricos posee un electrón en cada uno de los niveles  $t_{2g}$ , lo cual le confiere cierta estabilidad del tipo característico de los niveles semicompletos. Los estados de oxidación más bajos son reductores muy enérgicos; en solución acuosa solo se conoce el estado divalente,  $\text{Cr}^{2+}$ . Como para el cromo, así como para los elementos siguientes, los estados de oxidación más bajos son los más importantes.

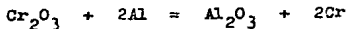
El mineral más importante es la cromita,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , que es una espinela que contiene  $\text{Cr}^{\text{III}}$  en los lugares octaédricos y  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en los tetraédricos. Si no se requiere cromo puro, como sucede si se debe preparar aleaciones ferrosas, se procede simplemente a la reducción de la cromita con carbón en un horno, obteniendo la aleación ferrocromo, que también contiene carbono.



Si lo que se desea es obtener cromo puro, la cromita se trata con álcali fundido y oxígeno para llevar el cromo (III) a cromato (VI), que se disuelve en agua para precipitarlo como dicromato de sodio. El dicromato se reduce a óxido de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  con carbón:



Este óxido se reduce con aluminio:

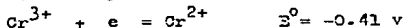




Estados de Oxidación y Estereoquímica de los Compuestos del Cromo.

Estado de Oxidación	Número de coordinación	Geometría	Ejemplos
Cr <sup>-II</sup>	-	Octaédrico	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
Cr <sup>-I</sup>	-	Octaédrico	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$
Cr <sup>0</sup>	6	Octaédrico	$\text{Cr}(\text{CO})_6, [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{I}]^-$ , $\text{Cr}(\text{dipy})_3$
Cr <sup>I</sup> , d <sup>5</sup>	6	Octaédrico	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}], [\text{Cr}(\text{dipy})_3]^+$
Cr <sup>II</sup> , d <sup>4</sup>	6	Octaéd. distor.	$\text{CrF}_2, \text{CrCl}_2, \text{CrS}$
	7	?	$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{diars})_2\text{X}]^+$
Cr <sup>III</sup> , d <sup>3</sup>	4	Tetraedr. dist.	$[\text{PCL}_4]^+ [\text{CrCl}_4]^- \text{X}$
	6	Octaédrico	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, \text{Cr}(\text{acac})_3$ ,
			$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{Cl})_6]$
Cr <sup>IV</sup> , d <sup>2</sup>	4	Tetraédrico	$\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4, \text{Ba}_2\text{CrO}_4$
	6	Octaédrico	$\text{K}_2\text{CrF}_6$
Cr <sup>V</sup> , d <sup>1</sup>	4	Tetraédrico	$\text{CrO}_4^{2-}$
	6	Octaédrico	$\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$
	8	Quasi-dodecaédrico	$\text{K}_3\text{CrO}_8$
Cr <sup>vi</sup> , d <sup>0</sup>	4	Tetraédrico	$\text{CrO}_4^{2-}, \text{CrO}_2\text{Cl}_2, \text{CrO}_3$

Química del Cromo (II).— Se conoce un regular número de compuestos del cromo (II), todos ellos son agentes reductores energéticos, que actúan rápidamente. En solución acuosa el ión cromoso posee color azul cielo y es fácilmente oxidado:



Es también oxidado por el oxígeno molecular, sus soluciones solo pueden preservarse excluyendo el aire. Aún así se descomponen con velocidad variable, que depende de la acidez del medio y de los aniones que se encuentren presentes. La descomposición se debe a que reducen el agua con liberación de hidrógeno.

Hay diversas maneras de preparar soluciones de  $\text{Cr}^{\text{II}}$ , la mejor consiste en disolver cromo metálico electrolítico muy puro, en soluciones ácidas diluidas. El empleo de cromo menos puro no da resultados satisfactorios, porque en este caso hay considerable oxidación - hidratada. Se conocen por ejemplo  $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Cr}(\text{OGCOCH}_3)_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Los derivados anhidros de  $\text{Cr}^{\text{II}}$  se pueden obtener vía por vía - seca. Se conocen los cuatro halogenuros, que pueden prepararse por la reacción de  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  o  $\text{HBr}$  sobre el metal. Los halogenuros absorben amoníaco gaseoso con mucha facilidad, para dar compuestos de adición como  $\text{CrX}_2 \cdot n\text{NH}_3$  ( $n=6,5,3,2,1$ ).

El  $\text{Cr}^{\text{II}}$  también forma otros complejos, como los de la hidracina y dipirilo, del tipo  $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$  y  $\text{CrI}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ ; otros con etilendi amina, con tiocianato ( $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ) y con cianuro ( $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ).--

Química del Cromo (III).-- Para el elemento en general y en particular para sus soluciones acuosas, este es el estado de oxidación más estable y más importante. La característica más notable de este estado consiste en la formación de un gran número de complejos que, desde el punto de vista cinético, son relativamente inertes. Las reacciones de desplazamiento de ligantes de los complejos del  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , son solo alrededor de 10 veces más rápidas que las del  $\text{Co}^{\text{III}}$ , las vidas medias son del orden de varias horas. Es fundamentalmente debido a esta inercia cinética que se han podido aislar como sólidos tantas especies complejas, y que éstas persistan en solución durante periodos de tiempo relativamente prolongados, aunque en condiciones en -- que son sumamente inestables desde el punto de vista termodinámico.

Oxido de Cromo (III).-- El óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es de color - verde y se forma al quemar el metal en oxígeno, por descomposición del óxido de cromo VI o del dicromato de amonio y por tostación del hidróxido hidratado  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Este último llamado comunmente

hidróxido crómico, a pesar de que el contenido en agua es variable, precipita al añadir álcali a soluciones de sales de CrIII. Si se le calcina a temperaturas demasiado elevadas, el óxido resulta demasiado inerte frente a ácidos y bases, pero por lo demás, tanto el óxido como su forma hidratada son anfóteros. Se disuelven fácilmente en ácidos para dar aquo iones  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , y en soluciones alcalinas para dar cromitos. No se ha logrado identificar la especie que se encuentra en las soluciones de cromitos, pero es muy probable que se trate de  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  y quizás  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ . De estas soluciones es posible obtener compuestos cristalinos como  $\text{M}_n\text{Cr}(\text{OH})_{3+n}$ , ( $n=3,4,5$ ) y sales similares de metales alcalinotérreos.

Por fusión del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con los óxidos de algunos metales bivalentes se obtienen compuestos bien cristalizados de composición  $\text{MII} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Sulfuro de Cromo (III). - Como el sulfuro de aluminio, el sulfuro de cromo (III) no puede precipitarse de soluciones acuosas por su inestabilidad frente a la hidrólisis, que lo transforma en  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Se le puede preparar tratando  $\text{CrCl}_3$  con  $\text{H}_2\text{S}$  a la temperatura del rojo, o directamente a partir de los elementos. Se trata de un sólido negro, que es bastante estable frente a ácidos no oxidantes.

Halogenuros de Cromo (III). - Se conocen los fluoruros, cloruros y bromuros al estado anhidro y los cuatro halogenuros se conocen en una o más formas hidratadas. Los cloruros son los compuestos más comunes y los más importantes. El cloruro de cromo (III) puede precipitar de sus soluciones acuosas como uno de sus tres isómeros de hidratación  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ya conocidos.

En general los halogenuros del cromo (III) son parecidos al cloruro. El fluoruro se presenta en diversas formas hidratadas: donde  $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CrF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  son las más conocidas. El bromuro forma dos isómeros de hidratación. Uno de ellos es violeta y su fórmula probable es  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ ; el otro es verde y se cree que se trata de  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . El yoduro solo se conoce en forma de un nona

hidrato de estructura desconocida.

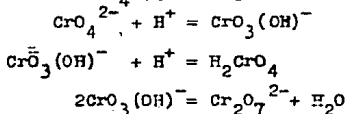
Otras sales de Cromo (III) simples e hidratadas.— Solo pocas de estas sales revisten alguna importancia. Se conoce el sulfato de cromo (III) como  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  y con diversos grados de hidratación menores de 18; también se conoce el sulfato anhidro, que solo se obtiene por calentamiento prolongado de los hidratos a baja presión. — El nitrato puede cristalizarse a partir de coluciones acuosas y posee diversos grados de hidratación. El nitrato anhidro solo puede obtenerse por acción del  $\text{N}_2\text{O}_5$  sobre  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , es un sólido de color verde pálido, que se descompone por encima de  $60^\circ$ . También se conocen formas hidratadas del oxalato, acetato y otras sales.

Complejos del Cromo (III).— Se conocen literalmente miles de complejos del cromo (III), de modo que solo podemos dar aquí un breve resumen. No existen verdaderas excepciones a la regla que afirma que el cromo III siempre es hexacoordinado. Las aminas son quizás las más numerosas y las más ampliamente estudiadas. Incluyen a las aminas puras,  $[\text{CrAm}_6]^{3+}$ , las aminas mixtas del tipo amino-aquo, o sea  $[\text{CrAm}_6-n(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  ( $n = 0 - 4, 6$ ); las aminas mixtas del tipo amino-ácido, por ejemplo  $[\text{CrAm}_6-n-m(\text{H}_2\text{O})_n \text{R}_m]^{(3-m)+}$ . En estas fórmulas generales Am representa un ligante monodentado como  $\text{NH}_3$  o la mitad de un ligante bidentado como la etilendiamina, R representa un ácido ligante como un ión halogenuro, nitro o sulfato.

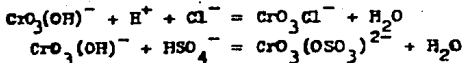
El ión hexaquo se encuentra en solución en muy diversas circunstancias y también en diversos compuestos cristalinos. Entre estos se encuentran los hexahidratos violetas del cloruro y del bromuro y una extensa serie de alumbres,  $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Se conocen numerosos aniones complejos del tipo  $[\text{CrX}_6]^{3-}$ , donde X es un ligante ácido como  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  y  $\text{CN}^-$  o es parte de un anión polidentado, como oxalato. También existen, por supuesto, numerosos complejos mixtos amino-ácidos y aquo-ácidos. Un complejo particularmente común es la sal de Reinecke  $\text{NH}_4 [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El anión de esta sal se emplea con mucha frecuencia para precipitar cationes grandes, tanto orgánicos como inorgánicos.

Química del Cromo (VI). - En su estado de oxidación más alto, el cromo forma compuestos que, con la sola excepción del  $\text{CrF}_6$ , son todos oxocompuestos y todos ellos son oxidantes muy potentes. El óxido correspondiente,  $\text{CrO}_3$ , u óxido crómico, puede obtenerse como precipitado rojo-anaranjado, añadiendo ácido sulfúrico a las soluciones acuosas de dicromato de potasio o sodio. El óxido de cromo VI es fácilmente soluble en agua. Es sumamente venenoso. Por arriba de su punto de fusión ( $197^\circ\text{C}$ ) no es térmicamente estable, pierde oxígeno para dar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , después de pasar por una serie de etapas intermedias. Oxida vigorosamente la materia orgánica en todas sus formas (casi todas sus formas); es posible preparar ésteres con alcoholes que potencialmente tienen un elevado poder explosivo.

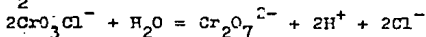
La química de las soluciones acuosas del Cr VI es muy importante. En soluciones alcalinas se encuentra como ión cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , tetraédrico de color amarillo. De estas soluciones se pueden precipitar los cromatos insolubles de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ . Si se disminuye el pH, las soluciones toman color anaranjado y dan el ión dicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . El mecanismo de esta reacción comprende la adición de un protón al cromato para dar  $\text{HCrO}_4^-$ , que luego dimeriza:



Los equilibrios dependen del pH del medio. Se trata de equilibrios lábiles, al agregar cationes que forman cromatos insolubles precipitan los cromatos y no los dicromatos. Las especies que se encuentran dependen además de la naturaleza del ácido empleado, solo en el caso de emplear  $\text{HNO}_3$  o  $\text{HClO}_4$  los equilibrios son los ya mencionados anteriormente. Si se emplea el ácido clorhídrico, se produce la conversión prácticamente cuantitativa al ión clorocromato, mientras que con ácido sulfúrico resulta un complejo que contiene sulfato.

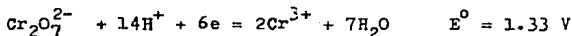


El clorocromato de potasio, que es de color anaranjado, puede prepararse simplemente disolviendo  $K_2Cr_2O_7$  en HCl 6M en caliente, dejando cristalizar. Se le puede recristalizar de HCl, pero es hidrolizado por el  $H_2O$ .

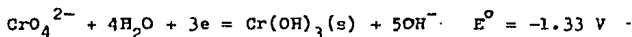


En forma similar es posible obtener las sales de potasio del  $CrO_3F^-$ ,  $CrO_3Br^-$  y  $CrO_3I^-$ . Estas sustancias deben su existencia al hecho de que el dicromato, a pesar de ser un oxidante poderoso, es cinéticamente lento en su acción oxidante frente a los iones halogenuro.

Las soluciones ácidas de dicromato son agentes oxidantes muy enérgicos:

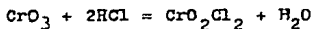


En soluciones alcalinas el ión cromato es mucho menos oxidante:

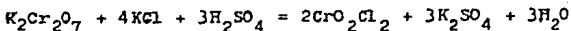


El cromo VI no da origen a la extensa y compleja serie de  $\alpha$ -poliácidos y aniones que es característica de los óxidos de  $V^V$ ,  $Mo^VI$ , y  $W^VI$ , que son un poco menos ácidos. Es posible que la explicación se encuentre en la mayor proporción de dobles ligaduras,  $Cr=O$ , que se producen en el caso del ión cromo, debido a su menor tamaño. Fuera de los iones cromato y dicromato no existen otros óxoácidos o aniones de alguna importancia, pero se ha informado sobre la existencia de tricromatos,  $M_2^+Cr_3O_{10}$  y tetracromatos,  $M_2^+Cr_4O_{13}$ .

El  $CrO_2Cl_2$  es un ejemplo de otro tipo de compuestos de cromo VI. Se trata de un líquido de color rojo oscuro, que hierve a  $117^\circ$ . Se forma por la acción del cloruro de hidrógeno sobre el óxido de cromo VI:



También se le puede preparar calentando dicromato con cloruro de un metal alcalino en solución de ácido sulfúrico concentrado:



y de muchas otras maneras. Es fotosensible, pero por lo demás es muy

estable, pues oxida vigorosamente la sustancia orgánica. El agua lo hidroliza a ión cromata y ácido clorhídrico.

Compuestos de cromo V.— Se conocen muy pocos compuestos. El único compuesto binario es el  $\text{CrF}_5$ , un sólido de color carmesí, que funde a  $30^\circ$ , dando un líquido rojo y vapores rojos. Se le obtiene por acción directa del flúor sobre el metal a temperatura elevada y bajo presión. El oxofluoruro impuro ha sido preparado por reacción de  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$  o  $\text{BrF}_5$  sobre  $\text{CrO}_3$  o  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . El  $\text{CrOCl}_3$  se prepara por reducción del  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{BCl}_3$ . También se conocen halo y oxohalocomplejos del cromo V. Los oxoclorocompuestos son de fórmula general  $\text{M}^{\text{I}}_2(\text{CrOCl}_5)$ . Se han preparado y caracterizado cromatos (V) de metales alcalinos y alcalinotérreos que se hidrolizan dando Cr III y Cr VI. Los compuestos  $\text{Li}_3\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{CrO}_4$  así como  $\text{M}^{\text{II}}_3(\text{CrO}_4)_2$  parecen contener grupos -- discretos formados por iones  $\text{CrO}_4^{3-}$ .

Compuestos de cromo IV .-- Los compuestos del cromo IV son quizá ligeramente más numerosos y estables que los de cromo V, pero también son bastante escasos. Se conocen los halogenuros  $\text{CrF}_4$ ,  $\text{CrCl}_4$ , y  $\text{CrBr}_4$ . Estos dos últimos compuestos no son estables como sólidos pero se encuentran en los vapores cuando se calientan los trihalogenuros en presencia de exceso de halógeno. Se conocen fluoruros complejos del tipo  $\text{M}'\text{CrF}_5$  y  $\text{M}'_2\text{CrF}_6$ . Los alcóxidos azules, volátiles y monoméricos son del tipo  $\text{Cr}(\text{OR})_4$ . Finalmente podemos mencionar algunos óxidos mixtos  $\text{M}''_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{M}''_3\text{CrO}_5$  y  $\text{M}''_4\text{CrO}_6$  en los que  $\text{M}''$  es un ión alcalinotérreo. De estos compuestos, solo están bien caracterizados los de la fórmula  $\text{M}''_2\text{CrO}_4$  que contiene Ba y Sr.

Peroxocomplejos.— El cromo forma peroxocomplejos en varios de sus estados de oxidación superiores (IV, V y VI). Todos ellos son -- más o menos inestables, tanto en solución como fuera de ella. Los más importantes son los del peróxido de cromo,  $\text{CrO}_5$ , de color azul oscuro, los peroxocromatos de color violeta, los peroxocromatos rojos y los compuestos de adición del  $\text{CrO}_4$ .

## DETECCION Y ANALISIS DE CROMO EN AGUA.

Los procedimientos a continuación descritos son diseñados para el análisis de aguas de un amplio intervalo de calidades, incluyendo agua de suministro doméstico o industrial, agua superficiales, aguas territoriales, agua de enfriamiento o circulación, agua hervida, agua hervida de alimentación y aguas residuales municipales e industria--les tratadas y no tratadas.

### METODO COLORIMETRICO.

1.- Discusión general.- a). Principio.- Este procedimiento mide solo cromo hexavalente. Por consiguiente para determinar cromo total, es menester convertir todo el cromo al estado hexavalente por oxidación con permanganato de potasio. El cromo hexavalente es determinado colorimétricamente por reacción con difenilcarbazida en solución ácida. Un color rojo-violeta de composición desconocida es producido. La reacción es muy sensible, la absorptividad basada en la existencia de cromo viene siendo alrededor de  $40,000 \text{ Lg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $540 \text{ nm}$ . Para determinar cromo total, digerir la muestra con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico y entonces oxidar con permanganato de potasio o antes de reaccional con la difenil carbazida.

b) Interferencias.- La reacción con difenilcarbazida es casi -específica para el cromo, Las sales de molibdeno hexavalente y mercurio reaccionaran para formar color con el reactivo pero las intensidades son mucho más bajas que en el caso del cromo en el pH específico. Las concentraciones de molibdeno y mercurio hasta de  $200 \text{ mg/l}$  pueden ser toleradas. El vanadio interfiere fuertemente pero concentraciones hasta de 10 veces la del cromo no causan problema. La interferencia potencial del permanganato es eliminada por previa reducción con azida. El fierro en concentraciones más grandes que  $1 \text{ mg/l}$  puede producir un color amarillo pero el color del ión férrico no es fuerte y la dificultad no es normalmente encontrada si la absorbancia es medida fotamétricamente en la apropiada longitud de onda. Cantidades



interferentes de molibdeno, vanadio, fierro y cobre pueden ser eliminadas por extracción del cupferrato de estos metales en cloroformo - ( $\text{CHCl}_3$ ). La extracción no debe ser utilizada a menos de que sea necesario porque el cupferrón residual y el cloroformo en solución acuosa complica la oxidación posterior. Por tanto la extracción es seguida por un tratamiento adicional con ácido fumante ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ) a fin de descomponer estos compuestos.

2.- Aparatos. a) Equipo colorimétrico.- Uno de los siguientes es requerido :

1) Espectrofotómetro.

2.- Un filtro para transmitancia a 540nm.

b) Embudos de separación, 125 ml.

3.- Reactivos. Usar agua redestilada para preparar reactivos.

a) Solución patrón de cromo: Disolver 141.4mg  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en agua y diluir a 1,000ml; 1.00ml = 50.0µg Cr.

b) Solución estándar de cromo.- Diluir 10.0ml de solución stock de cromo en 100ml de agua; 1.0ml = 5.00µg Cr.

c) Acido nítrico concentrado,  $\text{HNO}_3$ .

d) ácido sulfúrico 1+1,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

e) Solución indicadora de anaranjado de metilo.

f) Peróxido de hidrógeno al 30%,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

g) Agua redestilada.- Redestilar agua destilada en un aparato de vidrio.

h) Hidróxido de amonio concentrado,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

i) Solución de permanganato de potasio.- Disolver 4g de  $\text{KMnO}_4$  en 100ml de agua.

j) Solución de azida de sodio.- Disolver 0.5g  $\text{NaN}_3$  en 100ml de agua.

k) Solución de difenilcarbazida.- Disolver 250mg de 1,5-difenilcarbazida (1,5-difenilcarbohidrazida) en 50 ml de acetona. Almacenar en un recipiente ámbar. Desechar cuando la solución se decolore.

1) Cloroformo,  $\text{CHCl}_3$ .-- No utilizar o redestilar el que viene en contenedores de metal o con tapones metálicos.

m) Solución de cupferron.-- disolver 5g de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$  en 95 ml de agua.

n) Acido fosfórico concentrado,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

o) Acido sulfúrico 0.2N.-- Diluir 17ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N en 500ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.- Procedimiento.

a) Preparación de la curva de calibración.-- para compensar en lo posible las ligeras pérdidas de cromo durante la digestión u otras operaciones analíticas, tratar el estándar de cromo bajo el mismo procedimiento que la muestra. Pipetear muestras de la solución estándar de cromo (5ug/ml) oscilando entre 2.00-20.00ml, para dar estándares - de 10 a 100ug de Cr, en matraces erlenmeyer de 250ml. Depebdiendo del pretratamiento empleado en b), proceder con el subsecuente tratamiento de los estándares como si fueran muestras, también realizando el tratamiento de cupferron de los estándares si éste es requerido por las muestras.

Desarrollo de color en forma fuerte, transferir una conveniente porción de cada solución coloreada a una celda de absorción de 1cm, y medir la absorbancia a 540nm. Como referencia use agua destilada. -- Las lecturas correctas de absorbancia se obtienen sustrayendo la absorbancia del reactivo en blanco el cual se sometió al mismo método.

Construir una curva de calibración graficando los valores correctos de absorbancia contra microgramos de cromo en 102ml de volumen final.

b) Tratamiento de la muestra.-- Si la muestra ha sido filtrada y acidificada y solo el cromo hexavalente es deseado proceder como e en 4e. Si se desea cromo total disuelto y hay cantidades interferentes de molibdeno, vanadio, cobre, o fierro presente, proceder como en 4c. Si la muestra no está interferida y cromo total es deseado proceder como en 4d. Si la muestra no está filtrada y se desea cromo total, digerir con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como se indica en la sesión f). Si las interferencias están presentes, proceder como se indica en 4c, 4d y 4e. Si no

hay interferencias, proceder como 4d y 4e.

c) Eliminación de molibdeno, vanadio, fierro y cobre con cupferron. - Tomar una alícuota de la muestra digerida conteniendo de 10 a 100ug de cromo en un embudo de separación de 125ml. Diluir hasta aproximadamente 40ml con agua destilada y enfriar en un baño de hielo. Adicionar 5ml de solución de cupferron enfriada en hielo, agitar muy bien, y mantener en baño de hielo por un minuto. Extraer en un embudo de separación con tres porciones sucesivas de 5ml de  $\text{CHCl}_3$ ; agitar cada porción perfectamente bien con solución acuosa, dejar que las capas se separen, y desechar el extracto de  $\text{CHCl}_3$ . Transferir el extracto de solución acuosa a un matraz erlenmeyer de 125ml. Lavar el matraz de separación con una pequeña cantidad de agua destilada y adicionar esta agua de lavado al matraz con la solución acuosa. Someter a ebullición durante unos 5min para evaporar el  $\text{CHCl}_3$  y enfriar. Adicionar 5ml de  $\text{HNO}_3$  y suficiente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para tener alrededor de 3ml presentes. Poner en ebullición la muestra hasta que aparezcan humos de  $\text{SO}_3$ . Enfriar ligeramente y adicionar cuidadosamente 5ml de  $\text{HNO}_3$  y de nuevo poner a ebullición hasta desprender vapores para completar la descomposición de la materia orgánica. Enfriar y lavar las paredes del matraz y poner en ebullición o hervir una vez más hasta desprender  $\text{SO}_3$  para eliminar todo el  $\text{HNO}_3$ . Enfriar y adicionar 25ml de agua.

d) Oxidación de cromo trivalente. - Tomar una alícuota de la muestra digerida con o sin interferencias extraídas, y conteniendo de 10 a 100ug de cromo, en un matraz erlenmeyer de 125ml. Usando anaranjado de metilo como indicador, adicionar solución concentrada de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta que la solución se torne básica al anaranjado de metilo. Adicionar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1+1 gota a gota hasta que esté ácida, más 1 ml (20 gotas) - en exceso. Ajustar el volumen hasta aproximadamente 40ml, adicionar una piedra de ebullición, y calentar hasta ebullición. Adicionar dos gotas de solución de  $\text{KMnO}_4$  para dar un color rojo oscuro. Si ocurre un decoloramiento, adicionar  $\text{KMnO}_4$  gota a gota hasta que el color se mantenga más dos gotas en exceso. Hervir por 2 minutos cuando mucho. Adicionar 1 ml de  $\text{NaN}_3$  (solución) y continuar hirviendo suavemente. Si el color rojo no desaparece completamente después de la ebullición durante aproximadamente 30 segundos, adicionar otro 1 ml de solución

de  $\text{NaN}_3$ . Continuar hirviendo por un minuto más después de que el color haya desaparecido completamente, entonces enfriar. Adicionar 0.25ml - (5 gotas) de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

e) Desarrollo de color y medición. - Usar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.2N y un pHmetro para ajustar la solución a pH 1.0<sup>+</sup>-0.3. Transferir la solución a un matraz aforado, aforar a 100ml y mezclar. Adicionar 2.0ml de difenilcarbazida en solución, mezclar y dejar pasar de 5 a 10min para desarrollar completamente el color. Transferir una apropiada porción a una celda de absorción de 1 cm y medir la absorbancia a 540nm. Usar agua destilada como referencia. La lectura correcta de absorbancia de la muestra se obtiene por sustracción de la absorbancia de un blanco sometido al mismo procedimiento (ver la nota abajo). De la correcta absorbancia determinar los microgramos de cromo presentes de acuerdo con la curva de calibración.

Nota: si la solución está turbia después de la dilución a 100ml en el paso e); tomar la lectura de absorbancia antes de adicionar la solución de difenilcarbazida; entonces la lectura correcta de absorbancia será la sustracción de la absorbancia colorida menos la absorbancia medida previamente.

f) Digestión con ácido nítrico y sulfúrico. - 1.- Aparatos.

a) Parrilla: de superficie de calentamiento de 30x50.

..) Embudos de filtro de vidrio poroso sinterizado de poro fino. Los Gooch con filtros de fibra de vidrio pueden ser usados.

... ) Matraces erlenmeyer de 125ml lavados con ácido y enjuagados con agua destilada.

.v) Recipientes de evaporación o vidrios de reloj.

2.- Reactivos.- .) Solución indicadora de anaranjado de metilo.

..) Acido nítrico concentrado  $\text{HNO}_3$ .

... ) Peróxido de hidrógeno al 30%,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

.v) Acido sulfúrico concentrado,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3.- Procedimiento. - Mezclar la muestra y tomar una alícuota razonable (como el determinado en la tabla posterior) en un recipiente para evaporación. (Si el volumen requerido excede de 250ml, adicionar porciones conforme la muestra se va evaporando). Acidificar al ana

ranjado de metilo con  $H_2SO_4$  y adicionar 5ml de  $HNO_3$  conc. y 2ml  $H_2O_2$  al 30%. Evaporar en baño María o en una parrilla a 15 ó 20ml. Cubrir con un vidrio de reloj si es necesario para evitar pérdidas de la muestra por salpicaduras. Una lámpara de infrarrojo colocada sobre la muestra acelera la evaporación.

Transferir el concentrado y cualquier precipitado a un matraz erlenmeyer de 125ml usando 5ml de  $HNO_3$ . Adicionar 10ml de  $H_2SO_4$  conc. y unas piedritas de ebullición, cuentas de vidrio, o gránulos de Hengar (no es recomendable para el análisis de selenio). Evapora en una parrilla en una campana hasta que vapores densos de  $SO_3$  empiecen a aparecer. Si la solución no se aclara, adicionar 10ml de  $HNO_3$  conc y repetir la operación hasta la aparición de los vapores de  $SO_3$ . Remover todo el  $HNO_3$  antes de continuar con el tratamiento. Todo el  $HNO_3$  será removido cuando la solución está clara y no hay desprendimiento de vapores ámbar evidentemente.

Enfriar y diluir a unos 50ml con agua. Calentar casi a ebullición para disolver lentamente las sales solubles. Filtrar y transferir el filtrado a un matraz aforado de 100ml con dos porciones de 5ml de agua, adicionando estos lavados al matraz aforado. Enfriar y aforar hasta la marca y mezclar perfectamente bien. Tomar porciones de esta solución para las determinaciones de los metales requeridas.

Concentración mg/l	Volúmen ml
1	1,000
1-10	100
10-100	10
100-1,000	1

5.- Cálculos.

$$\text{mgCr/l} = \frac{\text{ug Cr (en 102ml del volumen final)}}{A \times B} \times 100$$

donde:

A = ml de la muestra original.

B = ml de la porción de los 100ml de la muestra digerida.

## EFFECTOS TOXICOS DEL CROMO

Toxicidad en los humanos.- En el hombre la mayor cantidad de cromo se presenta en los fetos de los dos meses y medio a los siete meses y de esa edad disminuye hacia el nacimiento (Mikosha 1959 Pribluda 1963a), lo que sugiere la transferencia de cromo de la madre al feto (Pribluda 1963a), que continúa después del nacimiento al través del calostro (Borovik y Kalinin 1944, Kirchgessner 1959) Se ha hallado cromo en todos los tejidos humanos y se ha observado que su contenido en hígado y riñón es constante del nacimiento a los diez años y después disminuye, mientras que en aorta, corazón y brazo, disminuye durante los primeros meses de vida y se sostiene así durante toda la vida (Tipton 1960, Schroeder et al. 1962) sólo en el pulmón sigue disminuyendo hasta los veinte años, luego se mantiene igual, para aumentar la porción final de la vida (Tipton y Shafer 1964). Se considera que el cromo es un oligoelemento esencial para la fundición normal del metabolismo de la glucosa (Wertz 1967 1969). En la sangre los valores promedio están entre 0.02 y 0.05 ppm (Grushko 1948, Urone y Anders 1950, Kocha et al. 1956, Paixao y Yoe 1959, Imbus et al. 1963, Feldman et al. 1967, Levine et al. 1968, Wertz 1969), en la orina entre 4 y 5  $\mu$  g/l (Imbus et al. 1963, Pirce y Chólak 1966). En el pelo el contenido promedio de cromo fue de 0.2 a 20 ppm (Grushko 1948, Perkons y Jervin 1966, Coleman et al. 1967, Hambidge et al. 1968, Hambidge y Rodgeron 1969). En los dientes de personas, perros y ratas se encontraron trazas de cromo (Lowater y Murray 1937).

El cromo también se acumula en tumores (Dingwall y Beans 1932 Santos-Ruiz et al. 1958, Fernández-Sánchez y Santos-Ruiz 1960) aun que existen también resultados negativos (Olson et al. 1954) y en el hígado de pacientes con leucemia linfática aguda (Olson et al. 1954).

Afecciones de la piel.- Los trastornos de la piel que inicialmente se presentan en los obreros de las fábricas que procesan o

utilizan cromo son causados por el desarrollo de hipersensibilidad a estos compuestos que resultan en dermatitis, Gafafer et al. 1953 Denton et al. 1954, Baetjer 1956) y úlceras, que también surgen entre los impresores que desarrollan alergias a las tintas que contienen cromo (Cairns y Cobman 1962, Kilgore 1969). En las plantas de galvanizado, los trabajadores expuestos al cromo presentan dermatosis alérgicas y eczemas, así como trabajadores de otros tipos de industrias como la automovilística (Newhouse 1963, Engel y Cobman 1963), ferrocarrilera (Winston y Walsh 1951), de manufactura de frenos para locomotoras de cemento (Denton et al. 1954), de aviones (Hall 1944), etc.

El eczema producido por los cromatos sensibiliza a los individuos a la acción de la luz, aumentando la eritema y puede causar inflamación en la piel de manos y brazos y ocasionalmente en pies, tobillos y espalda (Sullivan 1969). Aunque se reconoce que el cromo no es la única causa de eczemas en los obreros, está probado que es el origen de diversas alergias. La sensibilización requiere de 3 a 6 meses de exposición para desarrollarse (Sullivan 1969) pero no se conoce cual es la concentración mínima que las produce. Sin embargo, cabe señalar que algunas dermatitis o ulceraciones pueden curarse con la disminución de cromo en el aire y el uso de ungüentos protectores (Walsh 1953), reactivos anticromo (Samitz et al. 1962) o la aplicación de ácido ascórbico. Aparentemente la eliminación de la toxicidad y de las propiedades alérgicas del cromo hexavalente, resultan de su reducción a trivalente (Samitz et al. 1962). También es posible que el cromo sea el responsable de las alergias de la piel a los detergentes y a los cerillos (Fregert 1961).

Elevadas frecuencias de úlceras cicatrizadas o activas se observan en los trabajadores de cromatos (Gafafer et al. 1953, Baetjer 1956, Patty 1963), especialmente en manos, brazos y pies. Las úlceras son cóncavas de bordes gruesos y tienden a corroer hacia abajo, en dirección a los tendones de las manos. Parece que cromo se deposita -

en la base de la úlcera y debido a ello se prolonga la acción de corrosión e impide la cicatrización(Maloof 1955).

El ácido crómico que causa generalmente úlceras que cicatrizan muy lentamente(Thienes y Haley 1964), administrado intravaginalmente por accidente a dos mujeres, les produjo extensas necrosis en la mucosa de la vagina, dolores abdominales, dolor de cabeza, vómitos y fiebre. El tratamiento de verrugas y la cauterización de las hemorroides también han producido envenenamientos(Browning 1969). Se ha descrito un caso fatal de nefritis después del tratamiento del carcinoma de la cara con cristales de ácido crómico, en el que se desarrolló una anuria 48 horas después del tratamiento y la muerte sobrevino a los 30 días(Major 1922).

La piel reduce al cromo hexavalente y lo fija en forma trivalente(Samitz y Katz 1963) y en general puede considerarse que la afinidad de la piel por el cromo trivalente, es mayor que por el hexavalente(Mali et al. 1963, Samitz y Katz 1964, 1965, Samitz et al. 1967), ya que se ha propuesto que los compuestos de cromo muy solubles pueden penetrar a los tejidos, antes de reaccionar con ellos(Hueper y Payne 1959, Samitz et al. 1967).

Trastornos del tracto respiratorio.— Se consideran enfermedades del sistema respiratorio aquellas que se presentan en la fosas nasales o en el tabique nasal, en la faringe, la traquea, los bronquios y los pulmones. Al exceder las concentraciones de cromo en la atmósfera el máximo permitido( $0.1 \text{ mg/m}^3$ ), su exposición prolongada puede provocar la perforación del tabique nasal, ulceraciones, congestión y rinitis hipertrofica y además hiperemia, catarro crónico, polipos en el tracto respiratorio superior, bronquitis y faringitis crónica, traqueitis, bronconeumonía(Baetjer 1956). Aunque no todos estos efectos fueron observados en el estudio de 897 trabajadores de cromatos hecho por el Servicio de Salud de EUA(Gafafer et al. 1953), en los que se halló severo enrojecimiento de gargantas y elevada frecuencia de neumonías.



Mancioli (1950) encontró en 66% de los trabajadores expuestos a derivados del cromo inflamación difusa, edema e hiperemia de la laringe y de una o ambas cuerdas vocales, del borde superior de la glotis y del segmento superior de la traquea.

Mikov (1967) examinó en Yougoeslavia a 85 trabajadores de una industria de magnesita de cromo expuestos a polvo conteniendo - 4,500 a 9,200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de cromo y encontró 6% de casos con neumoconiosis peresólo en personal con más de 9 años de exposición y 19% con bronquitis crónica que se presentó sólo en obreros con más de 5 años de exposición.

La perforación del tabique nasal es considerada como una enfermedad de trabajo de la industria del cromo (Zvaiffer 1944, Machle y Gregorius 1948, Edmunson 1951, Baetjer 1956, Kleinfeld y Rosso 1965. Se inicia con la ulceración de la mucosa, después se forma un hoyo indoloro con bordes encostrados en la porción cartilaginosa inferior del septo nasal con poca inflamación de la mucosa adyacente (Samitz y Katy 1965). También ocurren múltiples úlceras en el paladar blando, en la superficie posterior de la lengua y en el piso de la boca.

En un examen efectuado a 65 obreros de una planta de cromatos, se encontró que 33 tenían el tabique nasal perforado, seis presentaban atrofiada o ulcerada la mucosa nasal, cuatro padecían sinusitis frontal, doce presentaban irritación en la mucosa de la faringe y dieciseis padecían bronquitis crónica. Además en otra fábrica donde se producen dicromatos, los obreros mostraron afecciones del tracto respiratorio como nódulos fibroepiteliales de apariencia angiomatosa en las cuerdas vocales y cambios bronquiales de tipo bronquiectático.

En 77 trabajadores expuestos a vapores de ácido crómico durante el plancheado de cromo con 4,000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de cromo por un promedio de 6.6 años, (Hanslian et al. 1967 citado por Sullivan) encontraron que el 19.3% tenía perforación del septo nasal, 47.7% irritación de la mucosa nasal; 34.8% tenían atrofia de la cual el 9% era del es-

queletonasal; 34.8% presentaba rinitis seca anterior y el 23.1% tenía lesiones del epitelio sensorial. Los papilomas de la cavidad oral y la laringe en 14 de las personas contuvieron  $9.25 \mu\text{g}$  de cromo

Algunos trabajadores de una planta de aleaciones de hierro--cromo presentaron un síndrome que puede describirse como una enfermedad pulmonar progresiva crónica con períodos agudos de fiebre intermitente, además tuvieron una tasa elevada de sedimentación eritrocítica. Aunque todos resultaron incapacitados, la enfermedad se desarrolló en diferentes grados en cada paciente (Princi et al. 1962). En una fábrica metalúrgica de hierro-cromo se describieron 4 casos de neumoconiosis de forma atípica y radiológica y parece que la enfermedad esta relacionada con la exposición de los trabajadores a polvo de metal duro (Roche et al. 1961). Los mineros de minas de cromo desarrollaron neumoconiosis benignas por la inhalación del polvo de cromo, pero no hubo evidencias de fibrosis (Bluis-Cremer y Du Toit 1968).

El efisema y la bronquitis pueden aparecer en trabajadores de cromita (Worth y Schiller 1954 cit. por Sullivan 1969).

Dos casos agudos por inhalación de ácido crómico presentaron tos, dolor de pecho y pérdida de peso, disnea, cianosis moderada - de labios y de uñas y fiebre, así como congestión de pulmones y efusión pleural (Meyers 1950).

En Rusia fueron expuestos 250 voluntarios a doce diferentes aerosoles de cromo hexavalente y concentraciones de 10 a  $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , aun en corto tiempo, provocaron una irritación aguda del tracto respiratorio superior. La concentración de  $2.5 \text{ g}/\text{m}^3$  fue el umbral de percepción, se estimuló la sensibilidad a la luz y se anhibió la adaptación a la obscuridad (Cooperman 1963 citado por Sullivan 1969)

En el caso de la empresa Cromatos de México, el Dr. José Medina Santana (38-VII-1976) certifica que durante los 6 años que estuvo prestando sus servicios en esa fábrica todos los trabajadores sin excepción, y algunos de los empleados, presentaron perforaciones del tabique nasal y ulceraciones, sintomatología acompañada de

intensos dolores y fiebre. También describe padecimientos frecuentes del sistema respiratorio (laringe, farangitis, Amigdalitis y - bronquitis).

Cáncer de pulmón.-- Además de los efectos producidos por el - cromo en la porción superior del tracto respiratorio mencionados, se han descrito neumoconiosis, asma alérgica, nódulos fibroepiteli ales y alteraciones bronquiales, Roche et al. 1961, Princi et al. 1962), pero sin duda la acción mas grave que inducen los compuestos de cromo es el cáncer pulmonar, ya que se ha descrito una tasa de mortalidad 28 veces mayor que la normal (Sullivan 1969), siendo la duración promedio de la exposición al cromo antes de la muerte por cáncer de 18 años (Gafafer et al. 1953. Bättjer 1956) y el tiempo promedio desde la exposición inicial a la diagnosis de cáncer de 21 años (Sullivan 1969).

De 1890 a 1932 aparecen citados en la literatura casos en ocasionales de cáncer del sistema respiratorio asociados a la exposición de cromatos en el continente europeo y especialmente en Alemania, en 1932 Lehman no lo considera como un serio problema y en 1935 y 1936, varios autores presentan por primera vez evidencia suficiente para establecer la relación entre la exposición a los cromatos y a la aparición del cáncer pulmonar (citado por Machle y Gregorius 1948).

El primer estudio epidemiológico en el continente americano de muertes por cáncer respiratorio en fábricas productoras de cromatos, fue realizado por Machle y Gregorius (1948) en seis plantas de los Estados Unidos de América y encontraron que la incidencia de cáncer pulmonar fue entre 18 y 50 veces mayor a la aparición normal. En otras siete fábricas de cromatos de Estados Unidos de América se estudiaron las enfermedades y las causas de muerte de los trabajadores, notándose que sus frecuencias son similares a las que se presentan en los trabajadores, de otros tipos de industrias a excepción de los casos de cáncer de pulmón cuya tasa fue de 7.1

para los trabajadores de cromatos comparada con 0.7 para los de otras industrias (Brinton et al. 1952).

En Inglaterra, el estudio de 6 años de mortalidad en tres fábricas de cromatos permitió que la causa mayor fue una gran incidencia de cáncer de pulmón.

También entre cromadores se encontraron valores significativos de muertes por cáncer pulmonar (Waterhouse 1975).

En investigaciones llegadas al cabo en Japón sobre la incidencia de cáncer entre los trabajadores de las industrias, Tsuchiya (1965) encontró una elevada tasa de muertes ocasionadas por cáncer pulmonar en obreros de fábricas que usan, manipulan o consumen cromo y níquel.

Teitz et al. (1957) notaron un aumento de la cantidad de cromo hepático, renal y pulmonar en el 23% de pacientes que murieron de enfermedades neoplásicas, pero Morgan (1972) observó una disminución importante del cromo hepático en asociación con carcinomas broncogénicos.

Mancuso y Hueper (1951) sugirieron que los compuestos de cromo insolubles pueden tener un papel causal en la producción de cáncer de pulmón debido a que el polvo de cromo es retenido por largos lapsos en el pulmón.

No se ha descrito el cáncer de pulmón entre los mineros de metal de cromo (Baetjer 1956) ni entre los trabajadores de cromita (Gafafer et al. 1953) por lo que se ha relacionado con los compuestos de cromo hexavalente como son los cromatos, dicromatos y el ácido crómico (Baetjer 1956).

Trastornos del tracto gastrointestinal .- Los trastornos del sistema gastrointestinal, siendo menos frecuentes que los del tracto respiratorio, son más dolorosos y por lo tanto se pueden detectar fácilmente, vómitos y diarreas son síntomas visibles que aparecen desde que la intoxicación por ingestión de cromo es incipiente. Frecuentemente, cuando se tratan los efectos que la intoxicación ha

provocado en el tracto gastrointestinal, ya está deteriorado el tabique nasal o el cromo ya ha penetrado hasta los pulmones.

Si el metal tóxico ha penetrado hasta el estómago o el intestino es fácil que se aloje en alguna de las paredes y ocasione úlceras. Si la inhalación del polvo sigue durante un cierto tiempo, el número de las perforaciones puede aumentar y, desde luego, no es un proceso reversible cuyos efectos puedan desaparecer.

Afortunadamente el tracto gastrointestinal humano absorbe poco cromo (Schroeder et al. 1962), cuando se ingiere la cantidad de 200 a 290  $\mu\text{g}$  al día, se excretan diariamente 63 a 78  $\mu\text{g}$  de cromo por las heces y 100  $\mu\text{g}$  por la vía urinaria, así que con este tipo de determinaciones puede tenerse un patrón de comparación de la toxicidad del ambiente.

La disminución de cromo en la atmósfera, significa una reducción del metal en la orina, lo que significa que aunque lentamente, un trabajador puede eliminar casi la totalidad del cromo de su organismo si se traslada a una atmósfera libre de contaminantes. No obstante, los daños que la intoxicación ha causado en el hígado, bazo o riñones, son de difícil curación y requieren de una supervisión médica constante. El único medio de prevenir que estos daños se intensifiquen, es impidiendo la absorción de nuevas dosis de cromo.

El agrandamiento del hígado suele presentarse en las personas que trabajan en ambiente de cromo y se observó en un caso de envenenamiento con dicromato de potasio (Goldman y Karotkin 1935). Un elevado porcentaje de los pacientes laboralmente intoxicados manifestaron aumento en la actividad de hialuronidasa y colinesterasa y mayores niveles de acetilcolina.

Pierce y Schell (1965) consideran que para conocer el potencial tóxico de los diversos compuestos de cromo debe determinarse su solubilidad en las proteínas del plasma.

Toxicidad en mamíferos .- Como la experimentación directa de los efectos tóxicos de cualquier material no es posible realizarla

con seres humanos y es preciso conocer todos los mecanismos del daño que pueda ocasionarles con el objeto de prevenir y después curar las enfermedades o molestias que este material puede provocar, se utilizan con éxito alguna especie de animales que pueden metabolizar de manera similar a los humanos casi cualquier tipo de compuestos que se les proporcione.

Existen suficientes evidencias para considerar al cromo como un micronutriente esencial para mamíferos (Schroeder 1968). Se ha encontrado cromo en cantidades muy pequeñas (0.05 a 0.65  $\mu\text{g/g}$ ) en los tejidos de ratas silvestres especialmente en el bazo, que fueron similares a las halladas en las ratas de laboratorio (Schroeder et al. 1965). Cuando la cantidad disponible es menor de 0.1 ppm se produce dilatación de los vasos, neovascularización y opacidad en la cornea de uno o ambos ojos de las ratas (Roginski y Mertz 1967 a,b). A niveles bajos de cromo también está asociada la falla en la tolerancia a la glucosa en ratas (Mertz y Schwarz 1955) y en monos (Davidson y Blackwell 1967, 1968). Se ha observado un síndrome parecido a la diabetes en ratas deficientes en cromo (Mertz et al. 1965). Mayores deficiencias producen retardo en el crecimiento (Roginski y Mertz 1967), disminuyen las reservas de glicógeno, aumentan las lesiones aórticas y alteran el uso de los aminoácidos para la síntesis de proteínas.

Las mayores cantidades de cromo en ratas se han encontrado en embriones y disminuyen en recién nacidos (Schroeder et al. 1962). El contenido de cromo encontrado en ratas no preñadas fue mayor que en las preñadas (Pribluda 1963 b). El paso del cromo de la rata preñada al feto se ha demostrado con cromo radiactivo ( $^{51}\text{Cr}$ ) (Mertz et al. 1965).

Se estudió la concentración de cromo en varios órganos y tejidos de pequeños mamíferos (hervívoros) atrapados cerca de torres de enfriamiento de agua que contenían un compuesto de fosfato cromo de zinc y se comparó con la de otros similares colectados alrededor de torres de enfriamiento que no contenían cromo, encontrá

dose diferencias significativas en el cuero, pelo y huesos (Taylor et al. 1975).

Con el objeto de conocer el destino del cromo se han administrado diversos compuestos a diferentes organismos y determinado los sitios en que se ha absorbido. Al ser aplicado dicromato de potasio por vía intratraqueal a los cobayos, es rápidamente absorbido, se le encuentra en el bazo y en elevadas concentraciones en los eritrocitos (Baetjer et al. 1959).

El cerebro y los músculos tiene poca afinidad por el cromo inyectado, mientras que los huesos lo absorben considerablemente (Visek et al. 1953).

La administración intratraqueal de cromatos solubles en agua en ratas (Baetjer et al. 1959a) y polvo de cromato en conejos y perros (Grogan 1957), desaparece rápidamente de los pulmones y es --translocado por la circulación a otros órganos, apareciendo en cantidades elevadas en la orina (Grogan 1957).

La administración intravenosa del cromato de sodio en ratas, se acumula inicialmente en riñones y posteriormente en el bazo (Kovalchuk 1966).

Los efectos tóxicos de la aplicación de cantidades mayores de cromo se han estudiado experimentalmente aplicado diversos compuestos (principalmente cromatos y dicromatos de sodio y potasio y trióxido de cromo) a ratones, ratas, cobayos, conejos y perros en los que se ha encontrado que afectan tanto la morfología de los tejidos y órganos como su funcionamiento y a ciertas concentraciones produce la muerte de los animales. Por ejemplo, la aplicación diaria de dicromatos de amonio, monocromato de sodio y cromita en la piel de ratones produce su muerte en 5 días. La dosis letal de trióxido de cromo aplicado intragastricamente que disminuye la población inicial a la mitad ( $LD_{50}$ ) es de 1,110 mg/kg de peso de ratones y 2,060 mg/kg de peso de ratas, mientras que para el Fe-Cr aplicados también por vía gástrica a ratas y ratones, la  $LD_{50}$  es de 6.95 g/kg.

En perros, el cromo hexavalente produjo la muerte de 4 a 6 -

días después del tratamiento intravenoso y de 80 a 159 días por la vía oral.

El dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) produjo la muerte de cobayos por metahemoglobinemia en unos cuantos días al aplicarlo por vía subcutánea.

En hígado, riñón y bazo, que han sido descritos como los órganos más afectados por el cromo, se han observado diversos tipos de distrofias en ratas, en ratones y en cobayos y otros daños morfológicos en conejos y en perros.

En el sistema circulatorio de ratas se ha observado inflamación del endotelio de los vasos del hígado, riñón, bazo, pulmón, a drenales, cerebro, estómago e intestino, esclerosis de vasos cerebrales y miocarditis focal y atrofia cardiaca en cobayos.

En el aparato digestivo, el cromo produce inflamación de la mucosa y atrofia e hipertrofia en el intestino de perros, gastritis y úlceras gástricas en cobayos.

Se han realizado estudios de los efectos del cromo sobre la piel de cobayos y al suministrarlo por vía intracutánea han desarrollado eczemas úlceras al aplicarlo a la piel escoriada y necrosis. El cromo se acumuló en el sistema folicular de la dermis. Al anahalarlo, los ratones y ratas presentan úlceras en las patas y en la piel de la cabeza.

Los efectos sobre el sistema respiratorio se han estudiado epecialmente en ratas que al anahalarlo han sufrido proliferación del epitelio bronquial, crecimiento papilar en los bronquios, bronquitis crónica y neumonía y al recibirlo por vía intratraqueal, ratones y ratas presentan ulceración de la porción anterior del sistema respiratorio, bronquitis, neuoesclerosis y efisema pulmonar.

En perros, el envenenamiento crónico con cromo produce la destrucción de las células del sistema nervioso autónomo.

Otros efectos del cromo que han sido observados son cianosis de la membrana mucosa e hiperemia en órganos internos de ratas, ratones y conejos, (Galero 1939). hipoglicemia en ratas, hiperglicemia



azotemia y anuria en perros; y depresión en el funcionamiento de la pituitaria, tiroides y adrenales; y atrofia del aparato secretor de los conejos. En ratas deficientes en selenio al suministrarse 1 ppm de cromo se detiene totalmente la espermatogénesis (Wu et al. 1971).

El ácido ascórbico se ha empleado como protector contra la acción del cromo, considerándose que la disminución de sus características tóxicas y alérgicas es debido a la reducción del cromo hexavalente a trivalente. La administración del ácido ascórbico debe realizarse dentro de un cierto lapso, después del cual ya no es eficiente; en el caso de ratas albinas al administrarlo 2 horas después de una dosis letal de dicromato de potasio, resultó en el 93% de sobrevivencia, mientras que al hacerlo 3 horas después del tratamiento las ratas murieron. También se ha descrito que el dicromato de potasio disminuye la cantidad de DNA, RNA y ácido ascórbico de las células y aumenta los lípidos del hígado y el hierro del bazo.

El isótopo radiactivo, cromo 51, demostró que la absorción del estado hexavalente es más rápida que el trivalente, la absorción a través de la piel es mayor en VI que en III, pero dentro del organismo su distribución es similar. El cromo hexavalente produjo efectos tóxicos a menores dosis que el trivalente.

Se detectó una estrecha relación entre la aparición de cáncer de pulmón con el trabajo en la industria de los cromatos.

Inyección subcutánea.— El fosfato crómico y el trióxido de cromo no produjeron tumores en ratones, mientras que el cromato de calcio y la cromita originaron sarcomas en el sitio de la inyección (Payne 1960).

Inyección intramuscular.— En ratas, el dicromato de sodio no produjo tumores (Hueper y Payne 1962) y el cromato de calcio los indujo en 18 de 24 tratados, por lo que se considera como un potente cancerígeno (Roe y Carter 1969); la aleación de cromo-cobalto produjo tumores en el sitio de inyección (Heath et al. 1971).

Implantación intramuscular.— El cromato de calcio o la cromita mineral no produjeron tumores locales en ratones pero en ratas si.

(Payne 1960). Estos compuestos y el trióxido de cromo (Hueper y Payne 1959) y el acetato crómico (Hueper y Payne 1962) produjeron sarcomas en los sitios de aplicación a ratas; el cromato de bario no produjo tumores (Hueper y Payne 1959).

Intravenosa.— En ratas, ratones y conejos inyectados con una suspensión salina en gelatina de polvo de cromo no se produjeron tumores (Hueper y Payne 1955).

Inhalado.— Ratones expuestos en cámaras con mezcla de cromato y cromo soluble en polvo, no rebasaron la frecuencia de adenomas pulmonares que la de los testigos (Baetjer et al. 1959). En otros experimentos el cromato de calcio produjo adenomas pulmonares (Nettesheim et al. 1971). La inhalación de polvo de cromatos de cinc o plomo, por conejos no produjo cáncer pulmonar (Steffee y Baetjer 1965). En los cobayos una mezcla en polvo de dicromato de potasio y cromato de sodio, se desarrollaron adenomas alveolares.

Intratraqueal.— La aplicación de polvo de cromatos no produjo tumores pulmonares en ratones más que en los testigos; ni la inyección de cromato de cinc y de potasio básico. Al combinar inhalaciones de una mezcla de polvo de cromato y trióxido de cromo con la inyección de polvo de cromo y dicromato de potasio en ratas no elevó la frecuencia de tumores. La implantación de "cáncas" de cromato de calcio en ratas, produjo carcinoma; pero no así el cromato de potasio el óxido y trióxido crómicos (Iaskin et al. 1970).

Intrapleural.— La aplicación de suspensiones alinas-gelatina de cromo en ratones y ratas (Hueper 1955) y de polvo de cromo en ratones (Baetjer et al. 1959b) no originaron tumores. En ratas, la aplicación de una suspensión de polvo de cromo en lanolina produjo hemangionas y los cromatos crómico, de calcio, de estroncio, de bario y de plomo, el acetato crómico, el dicromato de sodio y el cromato hidróxido de zinc produjeron tumores malignos (Hueper 1951) y también el mineral de cromita (Hueper 1958, Payne 1960b).

Intraosea.— La administración intramedular en el femur de ratas de una suspensión de polvo de cromo o de cromita mineral en la

nolina no produjo tumores (Hueper 1955).

Oral.— El agregar acetato crómico al agua que beben los ratos y las ratas no produjo mas tumores que en los testigos (Schroeder et al. 1964). Hueper y Payne (1962) publicaron sus estudios — experimentales en carcinogenesis por metales y analizan una vasta literatura propia y de otros autores, en la que presentan una esca la gradual de acción cancerígena, desde sales de cromo moderadamen te solubles en agua (como el cromato crómico o el de calcio) con más del 80% de producción de cáncer hasta niveles bajos de 3% con compuestos muy solubles en agua (como el acetato de cromo y el di-cromato de sodio) o ninguna producción (con cromo metálico o el mi neral ).

Toxicidad en los animales acuáticos.— Casi todos los drenajes urbanos e industriales descargan sus aguas en rios o directamente en alguna bahía, arrastrando consigo toda suerte de contaminantes en cantidades más o menos elevadas pero cuya concentración va en — aumento de manera alarmante, al ritmo del crecimiento industrial — de las ciudades.

El cromo, al igual que otros metales pesados, puede causar — serios problemas de contaminación en ríos y mares, afectando el me tabolismo de los peces y de otras especies acuáticas. Contaminación tanto más grave, cuanto que un animal intoxicado será a su vez alimento de otro, y por ende, portador del metal que lo ha envenenado (Auber et al. 1976). Esto ha originado el diseño de investiga ciones en acuarios de la acumulación de cromo en organismos como la plateja (Pleuronectes platessa) y en sus huevos y larvas, la ra ya (Raja clavata) (Pentreath 1975) y la ostra (Crassostrea virgini ca) (Preston 1971). A medida que los índices de contaminación son — más elevados, es mayor el número de peces que aparecen muertos en las playas o sobre el agua. También ha podido observarse una dismi nución en la reproducción de algunas especies, comestibles o no y de moluscos y algas, todo ello atribuible a la contaminación que— los desechos industriales han provocado en la hidrografía mundial.

El isotopo radiactivo cromo 51 ha sido utilizado para conocer la distribución de las formas trivalente y hexavalentes en los sedimentos, en suspensión, en solución y en plantas con raíz tanto en acuarios como en ríos y bajo condiciones normales y de contaminación (Canter y Gloyna 1967). Una gran parte de los estudios en el medio acuático, se han llevado a cabo sobre truchas. Parece que los peces normales no contienen cromo y en esta especie ha podido observarse que el cromo introduce cambios en la sangre como es el aumento de cortisol en la plasma y que cuando el nivel del metal se mantiene constante, va acumulándose en el bazo, intestino, estómago y riñón y todos con excepción del bazo lo excretan. Cuando se aplica por algunas semanas (2 a 4 ) decrece la actividad del pez así como la cantidad de alimento que ingiere; al mismo tiempo, la falta o cambio de coloración en las heces indican alteraciones del tracto gastrointestinal que incluye hemorragias intestinales y destrucción del epitelio intestinal. La sangre de la trucha presentó un valor aumentado de hematocritos y del contenido de hemoglobina y de glucosa, en tanto que el contenido de sodio fue menor de lo normal. En tratamientos más prolongados (22 meses) el cromo retarda el crecimiento de las truchas y aumenta la mortalidad de los alevinos en los criaderos, En general, numerosas especies resultan afectadas en mayor o menor grado por el cromo, desde moluscos, crustáceos (Anderson 1944, Grushko 1949, Fairchild 1955, Sourent 1956, Bringmann y Sourent 1956, Sherr 1973), anguilas (97, Bovard 1974) hasta peces más grandes y otros tipos de comestibles marinos. El efecto acumulativo del cromo se comprobó en las anguilas, utilizando el isótopo cromo 51; en este caso se alcanzó el equilibrio de la fijación de cromo a los 20 días. La mayor actividad radiactiva se detectó en hígado, riñón, sangre e intestino y menor en músculos, piel y branquias. La eliminación del contaminante fue mucho más lenta que su absorción.

El cromo hexavalente inhibe la producción de huevecillos y el trivalente no lo hace en organismos que viven cerca de las costas.

En otros estudios se observó que el pH influye en la toxicidad del cromo, aparentemente en medio ácido es mayor el pH elevado del agua inhibe la movilidad del metal (Kronfeld 1974).

Con el objeto de conocer los efectos en las cadenas alimenticias se alimentaron a ratones con crustaceos marinos contaminados y se observó que el cromo hexavalente se acumuló en ellos.

Toxicidad de microorganismos.- El cromo es conocido por su toxicidad para los microorganismos y , por lo tanto puede interferir la eficiencia del funcionamiento de los procesos biológicos usados en el tratamiento de aguas residuales domésticas o industriales. Cualquier tipo de microorganismos que se encuentre en presencia de cromo, puede resultar afectado en su crecimiento normal, tanto por cromo hexavalente como por trivalente, ya sea que se trate de bacterias, algas u hongos, siendo estos últimos los menos sensibles. La sensibilidad de bacterias como Pseudomonas, Escherichia y Aeromonas al cromo varía ampliamente y es muy influenciada no sólo por el tipo de bacteria sino también por la composición del medio en que crece. Las sales hexavalentes son mas tóxicas a las bacterias que las trivalentes. El  $Cr^{+2}$  redujo la producción de toxinas y el crecimiento de Corynebacterium diptheriae (Clarke 1958). El  $Cr^{+3}$  inactivó irreversiblemente al fago  $T_1$  y a E. coli. y el dicromato fue tóxico para Staphylococcus aureus a 1 ppm (Henry y Smith 1946).

El dicromato de potasio impidió la acción bactericida de algunos antibióticos como acromicina, estreptomocina, sintomicina y terramicina sobre diversas especies de Aerobacter, Bacillus, Bruce-lla, Escherichia, Klebsiella, Proteus, Pseudomonas, Salmonella, Staphylococcus y Streptococcus. El trióxido crómico inhibió tanto el crecimiento como la división celular de Saccharomyces cerevisiae - (Loveless et al. 1954).

Toxicidad en las plantas y cultivos.- Así como los animales requieren de un habitat limpio y adecuado para desarrollarse, las plantas necesitan un terreno libre de contaminantes para prosperar. Los efectos del cromo dependerán especialmente de su concentración

en el suelo, del tipo de planta y de su asequibilidad a las plantas por ejemplo, en suelos de pH menor de 4, poco cromo es accesible a las plantas (Udy 1956) y concentraciones de 0.01% de cromo que estimulan el crecimiento de avena y cebada, sin embargo son tóxicas para el trigo (Udy 1956) Complejos orgánicos de  $Cr^{+3}$  con el suelo - formados a pH bajo parecieron quedar estables y solubles aun cuando se eleve el pH del suelo a niveles en los que se espera que el Cr se precipite. La oxidación de  $Cr^{+3}$  a  $Cr^{+6}$  no fue demostrada aun bajo condiciones de máxima aereación y elevado pH (Bartlett y Kimble 1976a). El cromo hexavalente agregado al suelo permanecerá móvil solamente si sus concentraciones exceden las capacidades de adsorción y reducción del suelo (Bartlett y Kimble 1976b).

El establecimiento de la vegetación en desechos de fundición de cromatos es inhibido por las altas concentraciones de cromo soluble en agua, principalmente cromato de calcio (Gemmell 1973). La presencia de cromo en el suelo ha sido factor de inhibición del desarrollo de otros vegetales como pastos de Rodesia, remolacha, estafiate (Artemisia austriaca), cebada, maple, avena, arroz, frijol y ballico. En diversas especies de la flora de suelos de serpentina de Nueva Zelandia se encontró correlación positiva entre los contenidos decromo del suelo y de las plantas, como es el caso de Pimelea suteri cuyas cenizas contienen hasta 26,500 ppm (Iyon et al. 1968). Al aplicarse cromo al suelo o en soluciones nutritivas en donde crece arroz, cebada, frijol y mostaza, se notó que pasa del suelo a las raíces en donde se almacena y sólo pequeñas cantidades llegan a las hojas (Dekock 1956, Verfaillie 1974, Myttenaere y Mousny 1974), por ello sus efectos tóxicos se centren probablemente en la raíz (Dekock 1956), considerándose que las partes aereas no representan un sector peligroso de contaminación por cromo en la cadena alimenticia mientras que si las raíces son partes de esa cadena, la presencia de iones cromato no reducidos en el suelo pueden constituir un peligroso factor de contaminación (Verfaillie 1974). Por supuesto que el metal es más asimilable en cultivos hidropónicos que en cul

tivos en terreno firmes, posiblemente porque el cromo ya solubilizado penetra más fácilmente en las plantas. La lechuga en condiciones hidropónicas se desarrolla mejor cuando las soluciones nutritivas contienen 0.1 ppm de cromo (Warrington 1946). Para minimizar la posible toxicidad de los metales en los cultivos, Bolton (1975) considera que las aguas residuales deben ajustarse a un pH de 7. Pequeñas cantidades de óxido de cromo, fosfato de cromo y cromita aumentan el rendimiento de las plantas, pero producen lesiones cuando se emplean concentraciones altas (Gericke 1943). El contenido de azúcar de la uva aumenta cuando se agrega sulfato crómico a los suelos cultivados (Dobrolyubskii 1957, Dobrolyubskii y Slaro 1958).

Al aplicar sulfato crómico el contenido de nitrógeno en las semillas de clícharo aumenta, así como también la fijación de nitrógeno en las plantas pero al rebasar las 100ppm, disminuye el peso seco de la planta y también la nodulación.

Efectos Genéticos.— Los cromatos y dicromatos disminuyen la cantidad de ácido nucleico que se extraen normalmente de los tejidos no tratados, al formar complejos de cromo trivalente con los ácidos nucleicos o con las nucleoproteínas (Herrmann y Speck 1954). En una nucleoproteína obtenida del hígado de res se encontraron 1080  $\mu\text{g}$  de cromo por gramo de peso seco, lo que equivale a una acumulación 20,000 veces mayor que la registrada para el hígado en su totalidad, que es de 0.05  $\mu\text{g}$  por gramo; estos hallazgos permiten establecer una asociación específica de los metales, entre los que se encuentra el cromo, especialmente con las bases nitrogenadas del RNA a través de enlaces covalentes que puedan proporcionar un soporte adicional a la estructura y configuración de la molécula de RNA (Wacker y Valle 1959a,b Fuwa *et al.* 1960, Huff *et al.* 1964). Por otro lado, estudios epidemiológicos (Machle y Gregorius 1948, Brinton *et al.* 1952, Tsuchiya 1965, Enterline 1974) describen una elevada incidencia de cáncer del pulmón en los trabajadores de las fábricas productoras de cromatos; estos hallazgos son apoyados por evidencias experimentales de que los compuestos de cromo producen -

cáncer en animales de laboratorio (Payne 1960, Hueper y Payne 1962 Roe y Carter 1969, Nettesheim et al. 1971). En diversas pruebas realizadas (McCann et al. 1975) se comprobó que el 85% de los carcinógenos químicos tenían además propiedades mutagénicas, el cromo no es una excepción y con la prueba de disco en la bacteria del colon (Escherichia coli) se ha observado que las sales de sodio, potasio y calcio de cromo hexavalente son mutagénicas (Venitt y Levy 1974, Nishioka 1975, Green et al. 1976) y parece que el mecanismo de mutación es por sustitución de bases en las bacterias (Levy 1975, Breña et al. 1977). En levaduras la frecuencia de mutación espontánea de colonias blancas a púrpuras fue elevada significativamente por el dicromato de potasio (Bonatti et al. 1976). Se ha logrado inducir en Salmonella typhimurium un mutante sensible al cromo, que a concentraciones de 0.5 ppm en medio líquido inhibe su crecimiento mientras que el tipo silvestre no es afectado por 26 ppm, lo que puede ser causado porque aumenta la permeabilidad al metal o bien por el incremento en el enlace de éste a la pared celular interfiriendo los sitios de transporte para los sustratos esenciales (Corwin et al. 1966). Las características de crecimiento de las células de riñón de criceto (BHK21) in vitro fueron transformadas genéticamente con cromato de calcio (Fradkin et al. 1975) y las características morfológicas de las células embrionarias de criceto sirio en cultivo de tejidos fueron transformadas con dicromato de potasio, que también produjo aberraciones en los cromosomas (Tsuda y Kato 1977). El  $\text{CrCl}_2$  y el  $\text{CrO}_2$  disminuyeron la síntesis del DNA y aumentaron la frecuencia de error al incorporar desoxinucleótidos no complementarios, estas características pueden estar relacionadas con su capacidad mutagénica y cancerígena in vivo (Sirover y Loeb 1976).

En los meristemos de la cebolla (Allium cepa), sales de metales, entre las que están las del cromo, produjeron alteraciones parecidas a las que produce la colchicina, o sea cambios en relación con el huso mitótico (Levan 1945).



## DESCRIPCION DE LA INDUSTRIA

### INDUSTRIA DE LA CURTIDURIA.

El objetivo principal de la operación del curtido de pieles, es convertir la piel de cualquier animal en un producto final que puede tener diversos usos, ya sea de tipo industrial, doméstico u otro. La materia prima empleada proviene de las pieles de ganado (bovino, caprino, ovino y equino); de reptiles (en especial lagartos y víboras); tortuga y tiburón; también se emplea el plumaje de algunas aves. En México, el mayor volumen de productos procesados lo forman la oscaría, la suela y la carnaza procedentes de diferentes especies, - principalmente de ganado vacuno debido a que posee las características más ventajosas tales como; resistencia, durabilidad y la superficie aprovechable, cosa que no sucede con otras especies de ganado.

La industria de la curtiduría se abastece de pieles en los rastro y en la industria empacadora de carnes. De ahí proceden las mejores piezas ya que se controla constante y cuidadosamente el desuello de los animales y la curación de las pieles con el proceso de salado para evitar su descomposición, sin afectar su calidad ni sus características. También se abastece de pieles procesadas mediante el método de secado al sol, para la conservación de las pieles lo cual, además de quitar la humedad a la piel, la endurece. Este método es muy usado en los estados de Hidalgo Durango, Zacatecas y Puebla.

La piel consta de tres capas: epidermis (cúcutula o capa exterior); dermis (capa interior); carnosidad y tejido grasos. El material al seco de la piel es casi enteramente protefina, de la cual el 85% - es colágeno, conteniendo cantidades menores de lípidos, albúminas, glicolúmina y carbohidratos.

Producción.- Las pieles usadas por los curtidores proceden en su mayor parte de la producción nacional. Además se importan un cierto número de pieles para cubrir la demanda interna, como se puede apreciar en la tabla 1

PRODUCCION E IMPORTACION DE CUEROS CRUDOS.  
(MILES DE PIELES).

TABLA 1

Tipo de piel	Producción Nacional	Importación	Consumo aparente
<b>BOVINO</b>			
1968	2,176	1,890	4,066
1969	2,230	2,103	4,113
1970	2,286	2,827	5,113
1971	2,394	2,676	5,070
1972	2,982	1,845	4,827
1973	3,057	2,087	5,144
<b>OVINO</b>			
1968	889	76	965
1969	896	93	989
1970	871	143	1,014
1971	856	185	1,041
1972	1,099	226	1,325
1973	1,143	241	1,384
<b>CAPRINO</b>			
1968	627	190	817
1969	724	110	834
1970	694	158	852
1971	725	173	898
1972	987	362	1,349
1973	1,026	389	1,415

Fuente: Cámara Nacional de la Industria de Curtiduría.

PRODUCCION DE CUERO Y PIEL CURTIDA POR ESTADOS.

TABLA 2

Curtido y Acabado de Cuero y Piel	No. de Establecimientos	Producción total estimada en toneladas.
<b>Total</b>	<b>531</b>	<b>175,802</b>
Baja California	3	5,988
Colima	77	42
Chiapas	3	6
Distrito Federal	90	66,382
Guansajuato	163	42,118
Guerrero	8	185
Jalisco	91	28,471
México	17	3,575
Michoacán	21	508
Morelos	3	16
Nayarit	7	13,423
Oaxaca	21	353
Puebla	19	2,375
San Luis Potosí	7	30
Sinaloa	13	3,724
Sonora	4	47
Tamaulipas	3	5
Veracruz	21	4,229
Yucatán	10	489
Zacatecas	4	23
Camp. Hgo. y Tab.	5	194
Coah. y Chih.	3	3,354

En la tabla 2 se presentan las características de la Industria de la Curtiduría de acuerdo con el Censo Industrial de 1971 (IX) en cuanto al número de empresas y plantas industriales, magnitud de su inversión y producción anual.

Posteriormente en la tabla 3 se proporcionan las principales características por grupo de valor de la producción; además de que proporciona una idea del tamaño de la planta instalada en el país.

Tabla 2.1.- Tipología y participación en la producción de la industria de Curtiduría en México.

Tipo de Industria	No.	%	Producción (%)
Artesanal	253	36.2	25
Medianamente Mecanizadas	295	42.2	
Altamente Tecnificadas	151	21.6	76

Localización de las Industrias.- En la tabla 2 se puede apreciar que casi todos los estados (26 de 31), cuentan con industrias curtidoras. Los estados más importantes en esta área son: Guanajuato con 163 establecimientos y un porcentaje total de producción de 24%. El D. F. con 90 establecimientos y el 37.76% en producción. Jaénisco con 91 establecimientos representando el 16.2% en producción. Nuevo León con 7 establecimientos y en producción 7.63%.

Características Socioeconómicas.- En cuanto a su estructura de capital, la industria de la Curtiduría es uno de los pocos sectores donde prácticamente el 100% del capital es mexicano. Hasta el año 1984 el capital manejado por el sector era del orden de los 20,000 millones de pesos. El 100% de las propiedades de esta industria son del tipo de iniciativa privada de acuerdo a las 3 Cámaras que operan en nuestro país. 450 industrias están controladas por las Cámaras; el 50% controla la Cámara Nacional de la Industria de Curtiduría con sede en D. F. un 30% la Cámara de la Industria de la Curtiduría del Estado de Guanajuato con sede en León, Guanajuato; y el 20% corresponde a la Cáma-

ra Regional de la Industria de la Curtiduría en Jalisco con sede en Guadalajara, Jal.

Tabla 2.2.- Producción Nacional de Cueros Crudos (1981).

Tipo	No.
Bovino (becerro y ternera)	5,706,000
Caprino	2,893,000
Ovino	1,427,000

Tabla 2.3.- Producción de pieles terminadas en México (1982)

Tipo de Cuero	Millones de Cueros y Pieles
Res y ternera	7.5
Becerro	1.5
Borrego	1.2
Cabra	5.0
Caballo	0.1
Cerdo	0.7

Procesos Productivos Característicos en el país.- La industria de la curtiduría se puede caracterizar de acuerdo a las tres operaciones básicas: Depilados, Curtido y Acabado, consistiendo cada una de ellas en lo siguiente:

Depilado.- Operación en la que se obtiene la remoción del pelo de la piel. Se realiza mediante dos métodos:

a) Método de la pulpa.- Es la operación de disolver el pelo mediante el uso de productos químicos, auxiliado con medios mecánicos.

b) Método del tanque.- Es la remoción física o mecánica del pelo, utilizando productos químicos como una ayuda a la remoción del pelo sin llegar a disolverlo.

Cuertido.- En esta operación se estabiliza a la piel mediante el uso de agentes curtientes, proporcionándosele las características de resistencia y preservación. Se realiza mediante los procesos de:

a) Curtido con agentes vegetales.

b) Curtido de cromo.

c) Otros curtientes. ( cromo y vegetal, aceites, aluminio, etc.).

a) El producto final de este método es la suela, guarniciones y tapicería; malettería y talabartería; algunos cueros superiores, etc.

b) El proceso del cromo produce cueros superiores: guantes y prendas de vestir, etc.

c) Los otros métodos: al aceite produce gamuza: El de aluminio o aluminio-cromo es para cueros superiores blancos, pieles con lana; el de cromo y vegetal para algunas suelas y cueros superiores.

Acabado.— Es el conjunto de operaciones posteriores al curtido y su finalidad es darle a la piel una cierta apariencia a la piel y calidad de acuerdo al uso al que se destine.

De acuerdo a lo observado en el trabajo de campo y a las indicaciones de la Comisión Técnica de la Cámara Nacional de la Industria de la Curtiduría, en la República Mexicana únicamente son significativos dos métodos de curtido: curtido a base de sales de cromo y curtido a base de vegetales (taninos), siendo la única diferencia entre los mismos la operación propia del curtido.

#### PROCESO TÍPICO DE CURTIDO A BASE DE SALES DE CROMO.

a) Recepción.— Lo más frecuente es que las curtidurías reciban las pieles saladas, sea en "verde" o "curadas". Las pieles verdes son curadas en el cuarto de empaque, extendiéndolas con el lado carnoso hacia arriba y cubriéndolas con sal, así se van colocándolas y salando, una sobre otra. La sal se absorbe y por difusión y ósmosis— causa una reducción en el contenido de humedad de la piel. Después de 10 a 30 días termina el curado y se procede al doblado individual para almacenarla según las necesidades hasta que llega el momento de curtido. Normalmente no se requiere ninguna condición espacial de almacenamiento.

B) Remojo y Lavado.— Con esta operación las pieles se reblanecen y se les da flexibilidad, así mismo se les remueven materias extrañas que pueden afectar la calidad de la piel tales como sal del curado, sangre, materia orgánica y tierra. La operación tiene una durac

ción aproximada de 24 horas y la descarga es intermitente.

c) Depilado.-- En esta operación se efectúa la remoción del pelo de la piel. De acuerdo a los requerimientos de la demanda se lleva a cabo o no esta operación. La remoción del pelo se puede efectuar en forma mecánica o química. La forma mecánica utiliza productos químicos (cal y sulfuro de sodio) para el aflojamiento del pelo y después para separarlo completamente, utiliza dispositivos mecánicos o la forma química, después de aflojar el pelo se le adicionan los productos químicos más concentrados hasta disolver el pelo. En esta forma también se utilizan dispositivos mecánicos. El depilado contribuye significativamente en la generación de desechos líquidos.

d) Regenado.-- La remoción de cal es la primera etapa en la preparación de piel para el curtimiento. En esta operación se neutraliza la piel utilizando compuestos de amonio. En este paso además de la disminución del pH, se logra reducir el hinchamiento, peptizar las fibras y remover productos de la degradación de las proteínas. Los baños son descargados con poca frecuencia y casi no contienen sustancias contaminantes.

e) Dividido.-- Operación en la cual se corta la piel al espesor deseado, según el uso al que se destine.

f) Descarnado.-- Consiste en la separación del tejido adiposo suelto y restos de músculos (algunas veces) permitiendo que losagentes curtientes tengan una mayor penetración. Se recomienda el uso de agua fría para mantener las gorduras congeladas, pues son muy putrescibles. La operación tiene una duración de 24 horas aproximadamente.

g) Lavado y Rendido.-- Se utilizan sales de amonio, agua y enzimas para reducir el pH y eliminar los productos de descomposición al quitar las proteínas, haciendo a la piel más suave y resbalosa: además le reduce las arrugas.

h) Lavado Acido ("Piquelado").-- Su función es completar el descalcado, preservar la piel y prevenir la precipitación de las sales de cromo insolubles en el cuero durante la curtición. Las pieles son sumergidas en una solución de ácido sulfúrico, clorhídrico o fórmico y cloruro de sodio: 75% ácido y 5 a 8% sal. El pH de la solución es

del orden de 3 a 4, por lo que no tiene lugar la precipitación de las sales de cromo.

i) Curtido.- En el curtido más común se utilizan sales de cromo, con el objeto de reducir el tiempo de curtido y producir más resistentes al calor y a la abrasión las pieles, prefiriéndose para las pieles ligeras. La solución de cromo se descarga cuando está lo suficientemente agotada, aunque algunas industrias practican el reciclaje y la recuperación del cromo.

j) Escurrido y rebajado.- La piel se hace pasar através de rodillos para eliminar el agua que contiene. Luego del escurrido la piel se somete a esmerilado para calibrar su espesor.

k) Recurtido.- Previo a este paso se realiza una neutralización con bicarbonato de sodio y formiato de calcio, agua a 40°C y ácido acético, más un enjuague adicional con agua a 40°C por 40min. El desecho líquido es de baja concentración porque se utiliza gran cantidad de agua. En esta operación se utilizan agentes curtientes vegetales para proporcionar a la piel una calidad superior a la obtenida con las sales de cromo.

l) Cortado.- Se efectúa en mesas de cortado procesando a la piel según los requerimientos de la demanda. Al mismo tiempo se cortan las partes irregulares que no son utilizables.

ll) Desmanchado.- En esta operación se eliminan las manchas o curas de la piel por la adición de productos químicos o curtientes sintéticos a las caras de la piel. Esta operación es poco usada en nuestro país.

m) Coloreado.- El teñido o coloreado se lleva a cabo por medio de tinturas sintéticas que pueden ser básicas, ácidas i directas, aunque algunas veces su color se derive del proceso de curtido.

n) Aceitado o Engrasado.- El objetivo es hacer más suave y flexible y fuerte a la piel mediante la adición de aceites vegetales, animales y aceites minerales sulfonados, sulfitados, emulsionados e

ñ) Secado.- 1) Secado con pasta.- Se cubra la piel húmeda con pasta de almidón por el lado del grano y se extiende sobre las

placas de vidrio, haciéndola pasar por un secador donde circula aire regulado.

b) Secado sin pasta.- Las pieles se extienden sobre bastidores metálicos perforados, sujetos por medio de planzas metálicas. Los bastidores se introducen en túneles secadores donde se hacen circular grandes volúmenes de aire.

c) Almacenado.- Las pieles una vez curtidas se clasifican según su calidad y uso al que se va a destinar, posteriormente se empaquetan y se almacenan.

El diagrama de bloques que se presenta en la figura 1 corresponde a las operaciones descritas anteriormente.

#### Proceso Típico de Curtido Mediante Agentes Vegetales.

Ya que el proceso de curtido mediante agentes vegetales es muy similar al curtido con sales de cromo, solo se mencionarán las variaciones en las operaciones de curtido, recurtido, cedido y lavado ácido. Principalmente se utilizan taninos.

1.- Curtido.- El curtido vegetal se prefiere cuando el cuero se destina a usos industriales, efectuándose éste mediante el uso de una mezcla de materiales curtientes vegetales, los cuales pueden ser extractos de quebracho, cascote, encino, acacia, castaño, etc.

2) Recurtido.- En esta operación se trata a la piel con una solución de curtido con sales de cromo, dándole a la misma una calidad superior y mayor resistencia.

3).- Secado.- Se efectúa en grandes salas fuera de la acción directa de la luz solar, usando solo un calentamiento moderado con aire de circulación.

4) Lavado ácido.- Su propósito es semejante al aplicado para el curtido al cromo, variando únicamente el uso de ácido sulfúrico por ácido clorhídrico, obteniéndose el mismo resultado.

La figura 2 muestra el diagrama de bloques del proceso de curtido mediante agentes vegetales.

CURTIMIENTO CON ACEITE.- El curtimiento a base de aceites de pescado se aplica a pieles de lana. Las pieles son impregnadas con -



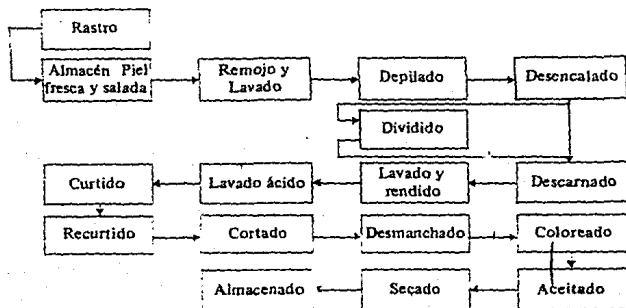
CARACTERISTICAS POR GRUPO DEL VALOR DE LA PRODUCCION.

TABLA 3

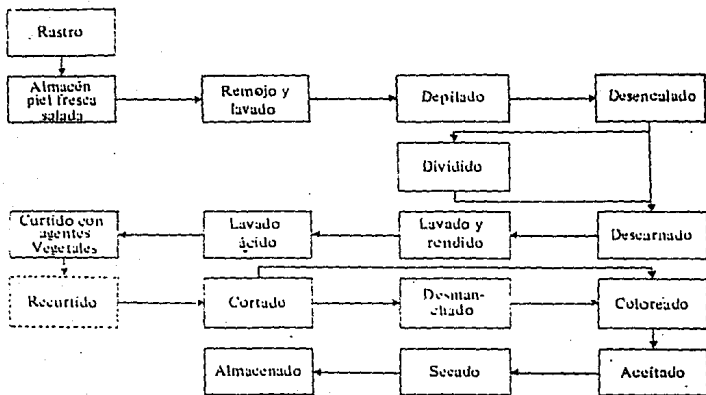
Curtido y Acabado de Cuero y piel. Grupo de valor de la producción. Miles de \$		Número de establecimientos	Producción total anual en toneladas
		531	175,802
Hasta	25	101	250
26	a 100	126	1,410
101	a 500	154	7,423
501	a 1500	65	10,889
1501	a 3000	24	10,273
3001	a 5000	20	15,893
5001	a 10000	20	27,328
100001	a 20000	13	39,213
20001	a 35000	5	25,599
35001	a 100000	3	37,574

CURTIDO A BASE DE SALES DE CROMO  
 PROCESO DE TRANSFORMACION DE PIELS.

FIGURA 1



**CURTIDO MEDIANTE AGENTES VEGETALES  
 PROCESO DE TRANSFORMACION DE PIELS  
 FIGURA 2**



**PLANTA GRANDE CURTIDO AL CROMO  
 USO DE AGUA POR PROCESO, SERVICIOS Y PERDIDAS POR DIA  
 CAPACIDAD DE PRODUCCION 25,000 kg de piel curtida/día**

TABLA 4

Operación	Volumen diario de agua demandada M <sup>3</sup> /día
Remojo	53
Lavado	120
Depilado	120
1o. Lavado	180
Rendido	48
Lavado Acido	35
Curtido	36
Coloreado	40
Sanitarios	8
Lavado de planta	170
Evaporación	50
<b>TOTAL</b>	<b>850</b>

Índice de demanda = 34 litros/kg.

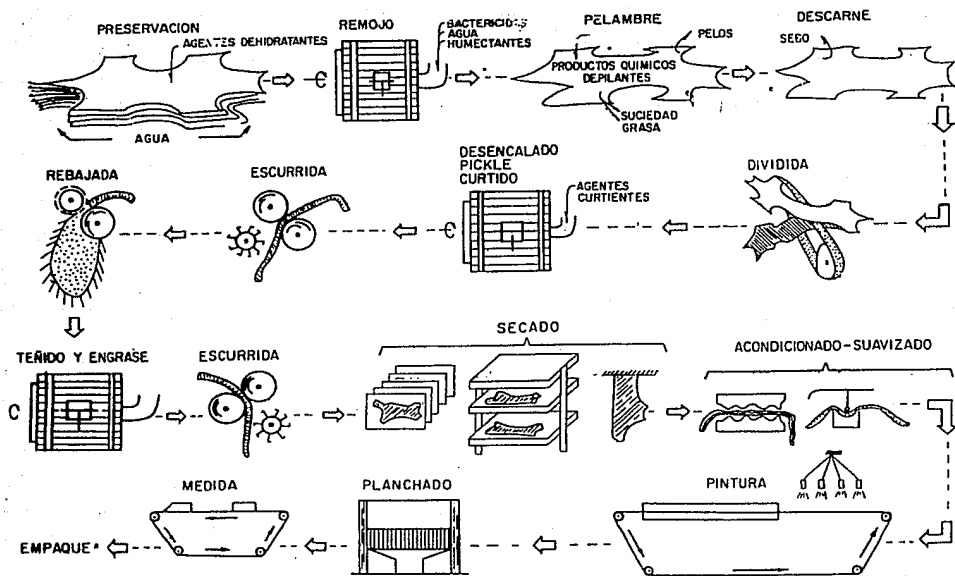


FIG 1 FLUJOGRAMA DEL PROCESO DE CURTICION DE CUEROS (Tomado de la Ref. 27)

aceite y colgadas en galerías de secado hasta oxidar los aceites: en la solución de sal-sosa se remueve el exceso de aceites, los cuales se recuperan acidulando la solución alcalina.

**CURTIMIENTO CON ALUMBRE.**- El alumbre se utiliza en sustitución de las sales de cromo, pero en la producción de cueros blancos.

### USO DEL AGUA

**Calidad requerida.**- En este sector industrial se puede notar - que el agua juega un papel muy importante en el proceso productivo, pero sus características físicas, químicas y bacteriológicas no son tan importantes, por razones de calidad del producto terminado, se ve en la necesidad de utilizar dentro de sus operaciones de proceso, grandes volúmenes de agua de lavado.

El agua de proceso no es adaptada por el industrial mexicano - para la manufactura de las diferentes clases de pieles que son demandadas en el mercado. Las plantas la utilizan tal y como viene de las diferentes fuentes de suministro, ya se trate de suministro municipal o a través de pozos de alimentación, por lo cual se concluye que el tipo de agua y su calidad no ha afectado hasta la fecha la calidad - del producto terminado.

**Cantidad.**- En todas las operaciones productivas fundamentales de la industria de la curtiduría se utiliza agua. Las operaciones que tienen mayor demanda son el lavado(s), el remojo y rendido y el depilado. La demanda de agua varía en una misma operación para distintas plantas, debido principalmente a:

- a) La capacidad de producción y tamaño de las plantas.
- b) La organización y eficiencia del proceso.
- c) El acabado del producto final.
- d) Los reactores utilizados (abiertos o cerrados).
- e) La metodología de curtimiento.
- f) El tipo y estado (saladas, frescas, etc.) de las pieles.
- g) El costo y disponibilidad del agua, etc.

Esto se ve reflejado en los consumos de agua reflejados o -

expresados en litros por unidad de producción (l/kg). La cuantificación de la demanda de agua y el uso a que se destina se determinaron mediante el trabajo de campo llevado a cabo en la muestra representativa de industrias, cuyas características son como sigue :

1.- Una planta grande, de curtido al cromo y con una producción diaria constante, incluyendo a las operaciones productivas. La capacidad de producción es de 25,000 Kg de piel curtida por día y la demanda de agua es de 850 m<sup>3</sup>/día. Los volúmenes utilizados aparecen en la tabla 4.

2.- Tres plantas medianas, una con curtido al cromo y dos con curtido mediante agentes vegetales. Las tres con las operaciones productivas similares, excepto el de lavado ácido y curtido. La producción de la planta con curtido al cromo es de aproximadamente 1,550 Kg/día y la de las plantas de curtido vegetales alrededor de 5,100 Kg/día. El volumen de agua demandada es similar en las tres plantas aproximadamente 150m<sup>3</sup>/día. Los volúmenes utilizados en las tres operaciones productivas aparecen en las tablas 5 y 6 respectivamente.

3.- Dos plantas chicas con proceso de curtido al cromo, con todas las operaciones productivas, excepto el primer lavado. La producción es de 400Kg/día y los volúmenes utilizados se reportan en la tabla 7.

#### CARACTERISTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES.

Volúmenes y Características de las Aguas Residuales en las Industrias de Curtiduría.- El volumen de aguas residuales que generan las curtidorías disminuye con la intrducción de nuevas tecnologías, en especial de aquellas que tienden a mejorar la eficiencia de los procesos químicos y los tiempos de producción. La incidencia de la tecnología en el volumen y características de las aguas residuales se presenta en la tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Volúmenes y Características de las Aguas Residuales en Curtidurías.

**PLANTA MEDIANA, CURTIDO AL CROMO**  
**USO DE AGUA POR PROCESO, SERVICIOS Y PERDIDAS POR**  
**CAPACIDAD DE PRODUCCION 25,000 Kg de piel curtida/día**  
**TABLA 5**

Operación	Volumen diario de agua demandada M <sup>3</sup> /día
Remojo	9
Lavado	11
Depilado	5
2o. Lavado	25
Rendido	23
Lavado ácido	2
Curido	3
Coloreado	52
Sanitarios	12
Lavado de planta	8
Evaporación	5
<b>TOTAL</b>	<b>155</b>

Índice de demanda = 100 litros/kg.

**PLANTA MEDIANA, CURTIDO CON TANINOS**  
**USO DE AGUA POR PROCESO, SERVICIOS Y PERDIDAS POR DIA**  
**CAPACIDAD DE PRODUCCION. 5,100 Kg. de pieles curtidas/día**  
**TABLA 6**

Operación	Volumen diario de agua demandada M <sup>3</sup> /día
Remojo	13
Lavado	18
Depilado	13
2o. Lavado	43
Rendido	43
Curido	1
Sanitarios	6
Lavado de planta	13
<b>TOTAL</b>	<b>150</b>

Índice de demanda = 30 litros/kg.

**PLANTA CHICA, CURTIDO AL CROMO**  
**USO DE AGUA POR PROCESO, SERVICIOS Y PERDIDAS POR DIA**  
**CAPACIDAD DE PRODUCCION, 400 kg de piel curtida/día**  
**TABLA 7**

Operación	Volumen diario de agua demandada M <sup>3</sup> /día
Remojo	2
Depilado	5
2o. Lavado	3
Lavado ácido y curido	4
Engrasado y coloreado	1
Sanitarios	3
<b>TOTAL</b>	<b>18</b>

Índice de demanda = 45 litros/kg.

Tabla 4.1.- Volúmenes y Características de las Aguas Residuales en Curtidurías.

Tecnología	Volumen (l/Kg)	DBO (g/Kg)	SS (g/Kg)	SDT (g/Kg)
Vieja	39.7	41.6	118	172
Más nueva	36.0	40.0	113	159

La disminución del volumen puede significar economía en cuanto al pago de suministro de agua, aunque la concentración de contaminantes se incrementa en alguna proporción. La disminución del volumen no siempre constituye un incentivo para las curtidurías, que lo sea o no depende de las reglamentaciones locales.

Los desechos de las curtidurías están constituidos principalmente y en forma general por:

Pelos	Sal
Pedazos de piel	Cal
Gorduras	Proteínas solubles
Sangre	Grasas y aceites
Estiercol	Sales
Sulfuros	Detergentes
Aminas	Acidos
Taninos	Colorantes
Carbonato sódico	Solventes
Azúcares	Otros compuestos
Almidones	

Los contaminantes encontrados en los desechos líquidos de las curtidurías presentan variaciones debido principalmente a las diferencias en la tecnología empleada, a la intermitencia de la descarga (operación) y la forma en que los efluentes se mezclan en los alcañtarillados internos de cada curtiduría. Sin embargo las instalaciones industriales que emplean tecnologías similares generan desechos líquidos con características muy parecidas.

La cantidad mínima de materiales que necesariamente se encuentran en los desechos líquidos de las curtidorías se presenta en la-- tabla 4.2.--

Tabla 4.2.-- Contaminación mínima inevitable en el curtimiento de pieles con cromo.

	Contaminación
Sólidos inorgánicos (fijos)	(g/Kg de piel salada Hum.)
Sal aplicada a la piel	150
Sales de la piel, del agua cruda y de uso sanitario	10
INORGANICOS TOTALES	<u>160 g/Kg</u>
SOLIDOS ORGANICOS	
Proteínas del pelo	40
Proteínas de la piel	25
Grasa y carbohidratos de la piel	40
Mugre y estiércol	5
Sustancias orgánicas del agua cruda y uso sanitario	2
Limpieza de máquinas y edificación	<u>3</u>
ORGANICOS TOTALES	<u>90 g/Kg.</u>
SOLIDOS TOTALES	250 g/Kg.

Para la determinación de las alternativas de tratamiento se analizaron muestras generales de agua residual y muestras particulares de operaciones productivas de las plantas visitadas.

El análisis del laboratorio y los promedios obtenidos se reportan en las tablas 8 para la planta grande curtido al cromo, 9 para la planta mediana curtido al cromo, 10 para la planta mediana curtido con taninos y 11 para la planta chica curtido al cromo.

De los datos reportados en las tablas 4 a 7, se determinaron los índices de consumo de agua por unidad de producción y en las tablas 8 a 11 los índices de descarga. El uso de estos datos dió los valores nacionales de demanda total de agua y descarga de agua resi-



**PLANTA GRANDE. CURTIDO AL CROMO**  
**MEDICION Y CARACTERIZACION DE LAS AGUAS RESIDUALES**  
**CAPACIDAD DE PRODUCCION. 25.000 kg de pieles curtidas/día**  
**TABLA 8**

Flujo: 800 m <sup>3</sup> /día Características	Concentración mg/l	Carga kg/día
DBO	4390	3513
DQO	4800	3838
SST	3125	2500
Cya	195	156
Cr <sup>3+</sup>	78	62
NTK	86	69
S <sup>2-</sup>	86	69
pH	8 unidades	
S.Sed.	80 ml/l	
T	23°C	

Índice de descarga = 33 litros/kg.

**PLANTA MEDIANA. CURTIDO AL CROMO**  
**MEDICION Y CARACTERIZACION DE LAS AGUAS RESIDUALES**  
**CAPACIDAD DE PRODUCCION. 1.550 kg de pieles curtidas/día**  
**TABLA 9**

Flujo: 150 M <sup>3</sup> /día Características	Concentración mg/l	Carga kg/día
DBO	1452	218
DQO	1586	239
SST	1034	155
Cya	39	6
Cr <sup>3+</sup>	26	4
NTK	29	5
S	65	10
ST	3151	470
pH	5-8 (unidades)	
S.Sed.	100 ml/l	
T	22°C	

Índice de descarga = 96 litros/kg.

**PLANTA MEDIANA. CURTIDO CON TANINOS**  
**MEDICION Y CARACTERIZACION DE LAS AGUAS RESIDUALES**  
**CAPACIDAD DE PRODUCCION. 5.100 kg de pieles curtidas/día**  
**TABLA 10**

Flujo: 150 M <sup>3</sup> /día Características	Concentración mg/l	Carga kg/día
DBO	3573	536
DQO	4167	625
SST	833	125
Cya	200	30
Taninos	360	54
NTK	53	8
S	40	6
pH	11 unidades	
S.Sed.	118 ml/l	
T	22°C	

Índice de descarga = 29 litros/kg.

**PLANTA CHICA. CURTIDO AL CROMIO**  
**MEDICION Y CARACTERIZACION DE LAS AGUAS RESIDUALES**  
**CAPACIDAD DE PRODUCCION. 400 kg de pieles curtidas/día**  
**TABLA 11**

Flujo: 18 M <sup>3</sup> /día Características	Concentración mg/l	Carga kg/día
DBO	3123	57
DQO	3412	62
SST	2222	40
CYA	84	2
C <sub>T</sub> *3	55	1
NTK	62	2
ST	6734	122
S-2	139	3
pH	6 unidades	
S.Scd.	90 ml/l	
T	23° C	

Índice de descarga = 45 litros/kg.

**TOTALES NACIONALES POR AÑO**  
**TABLA 12**

Planta	No. de esta-blecimientos	Producción total anual (estimada) Toneladas	Índice de demanda de agua litros/kg	Demanda anual de agua. m <sup>3</sup> /año	Índice de pérdida de agua por unidad de producción litros/Kg	Pérdida anual de agua m <sup>3</sup> /año	Agua residual total anual m <sup>3</sup> /año
Grande curtido al cromo	3	37,525	34	1'275,800	2	75,100	1'200,700
Mediana curtido al cromo	54	99,400	100	9'940,000	3.22	320,100	9'619,900
Mediana curtido con tanino	4	8,630	30	258,900	—	—	258,900
Chica curtido al cromo	470	30,245	45	1'360,900	—	—	1'360,900
<b>TOTAL</b>	<b>531</b>	<b>175,800</b>		<b>12'835,600</b>		<b>395,200</b>	<b>12'440,400</b>

dual reportados en la tabla 12.

Tabla 4.3.- Características de las aguas residuales en el procesamiento de pieles curadas.

Características del desecho	Concentración (mg/l)	Carga (g/Kg de piel)
DBO <sub>5</sub>	15,600	3.9
DQO	29,610	7.4
Sólidos totales	280,500	70.1
Sólidos suspendidos	10,400	2.6
Grasas y aceites	40,200	10.0
Consumo de agua : 0.24 l/Kg.		

#### LEGISLACION APLICABLE Y CONTAMINANTES IMPORTANTES.

La significancia de cualquier descarga efluente y su efecto sobre los aspectos ambientales dependerá grandemente del flujo del receptor y, consecuentemente, de su habilidad para diluir y asimilar la carga contaminante para que la perturbación ecológica sea mínima. Se podría sugerir que en la industria de la curtición, simplificando, que dos constituyentes específicos (cromo y sulfuro) tienen algún nivel de toxicidad potencial. Además, la carga de materia orgánica puede tener efectos sobre el contenido de oxígeno disuelto de las aguas receptoras.

La contaminación que ocasionan los desechos líquidos de curtición se puede disminuir apreciablemente implementando tecnologías más sanas, desde el punto de vista ambiental. En muchas situaciones se pueden lograr niveles ambientales razonables complementando esas tecnologías con la remoción de materiales específicos, posiblemente tóxicos como el cromo y los sulfuros. De esta manera el efluente estaría caracterizado principalmente por una alta carga de Demanda Biocéfica de Oxígeno (DBO).

Aunque se dispone de tecnología para mejorar y tratar los afluentes de las curtidurías, las soluciones dependen de circunstancias locales. Cada país tiene sus propias particularidades, su propia legislación ambiental y, también prácticas diferentes en lo que a disposición de desechos líquidos se refiere; por eso, las circunstancias locales son determinantes para hacer frente a los problemas potenciales que se asocian a las industrias curtidoras.

Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas en México.- El Gobierno Federal expidió la ley Federal para prevenir y controlar la contaminación ambiental el 23 de marzo de 1971, incluyendo en ella los recursos agua, aire y suelo. La ley fue reformada y adicionada, en su segunda oportunidad, mediante un Decreto que se publicó en el Diario Oficial del 27 de enero de 1984 y que entró en vigor el 28 del mismo mes y año.

El reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Agua fue promulgada por Ejecutivo Federal el 29 de marzo de 1973 y entró en vigor el 28 de mayo del mismo año. Los artículos 24 y 70 del reglamento fueron modificados y adicionados por un Decreto que rige desde el 23 de diciembre de 1975. El artículo 24 establece la clasificación de las aguas en función de sus características de calidad, así como las concentraciones máximas permisibles de sustancias tóxicas en aguas receptoras: superficiales, de glosario de términos. En este trabajo solo se menciona del Reglamento mencionado, lo estipulado en el artículo 13 el cual expresa lo siguiente.

"Los responsables de las descargas de aguas residuales que no sean arrojadas en el alcantarillado de las poblaciones, deberán, dentro de un plazo de 3 años contados a partir de la fecha de registro de la descarga, ajustarla a la siguiente tabla de máximos tolerables:

I. Sólidos sedimentables	1.0ml/l.
II. Grasas y aceites	70.0mg/l.
III. Materia flotante	Ninguna que pueda ser retenida por malla de 3mm de <u>cla</u> ro libre cuadrado.

IV. Temperatura

35° C

V. Potencial de Hidrogeno, pH. 4.5-10.0.

Los métodos de muestreo y análisis de laboratorio para comprobar que los responsables de las descargas se ajustan a la tabla anterior, serán fijadas por la Secretaría de Industria y Comercio. Las Normas Oficiales de muestreo y análisis de laboratorio para Aguas Residuales fueron publicadas en el Diario Oficial de la Federación en Noviembre de 1983.

De acuerdo con lo estipulado en el artículo 13 del reglamento comparandolo con la tabla 4.3 se puede concluir que solo la temperatura cumple el reglamento y eventualmente el pH. Evidentemente los efluentes de curtidurías se caracterizan por su alto contenido de materia orgánica, sólidos, sulfuros, cromo, turbiedad, etc., lo que hace necesario implantar algún nivel de tratamiento, si se quiere mantener la calidad de las aguas receptoras dentro de los criterios propuestos.

Contaminantes Importantes en los Efluentes de Curtidurías.--Los desechos líquidos de las curtidurías son mezclas muy complejas cuya composición es prácticamente desconocida. Los parámetros más significativos se presentan en la tabla 12.1 donde se listan dos grupos; en el grupo I se presentan los parámetros que, en casi todos los casos, requieren del establecimiento de los niveles de afluentes; los del grupo II deben ser considerados, pero el establecimiento de niveles efluentes se debe estudiar caso por caso. La EPA recomienda que la adición a estos dos grupos de parámetros, se deben considerar las sustancias tóxicas cuando se evalúan este tipo de desechos, pero esto no significa que necesariamente tengan que estar presentes, no obstante la diversidad de productos químicos que demandan el proceso de producción.

Tabla 12.1.--Parámetros significativos en los desechos líquidos de la industria Curtidos y terminado de pieles y cueros.

GRUPO I	GRUPO II
DBO <sub>5</sub>	Alcalinidad, como CaCO <sub>3</sub>
DQO	Color
Cromo total	Dureza, como CaCO <sub>3</sub>
Grasa	Nitrogeno
pH	Cloruro de sodio
Sulfuro	Temperatura
Sólidos suspendidos	Toxicidad
Sólidos totales	

#### CONTROL DE LA CONTAMINACION

##### ALTERNATIVAS PARA TRATAMIENTO Y EFICIENCIAS

El mejoramiento ambiental del proceso de curtido es factible y se justifica porque mitiga el problema de contaminación y se traduce en beneficios económicos. La práctica del curtido se ha venido perfeccionando, pero no obstante su desarrollo los curtidores siguen siendo reacios al cambio de tecnología. La adopción de medidas de mejoramiento ambiental está motivada por regalmentaciones locales respecto al costo del agua, de su disponibilidad, de los niveles de contaminación permitidos y del costo de verimiento a los efluentes, aunado al aumento continuo del costo de los productos químicos requeridos. Este mejoramiento consiste solamente en la disminución del volumen de agua empleado en el proceso, aunque en algunas ocasiones resulta contraproducente y se presenta la alternativa de disminuir la utilización de algunos productos químicos o de sustituirlos; el reciclaje, o el tratamiento de corrientes de desecho específicas tales como las contienen sulfuros, cromo y carga de DBO.

Dadas las características de los desechos y la situación que guarda este sector industrial en la República Mexicana, se ha conside

rado un tratamiento preliminar como una primera etapa para cumplir - el Reglamento de máximos tolerables; como segunda etapa, cuando los requerimientos de calidad de agua sean estrictos, un tratamiento secundario o biológico se propone, y se aplicará después de la primera etapa. Una descripción general de las alternativas de tratamiento propuestas, es la siguiente:

Planta grande de curtido al cromo.

Producción de pieles curtidas 25,000 Kg/día.  
Flujo de desechos 800m<sup>3</sup>/día.

- Tratamiento para cumplir con el Reglamento, basado en la alternativa del tanque de sedimentación de tolva. Fig 3. tabla 8.
- Alternativa del sistema tanque de sedimentación de tolva primario, tanque de aereación y tanque de sedimentación de tolva secundario. Bases del diseño tabla 8. Figura 4.
- Alternativa del sistema tanque de aereación y tanque de sedimentación secundario con adición de floculante. Tabla 8, figura 5.

Planta mediana. Curtido al cromo.

Producción de pieles curtidas 1.550 Kg/día.  
Flujo de los desechos 150M<sup>3</sup>/día.

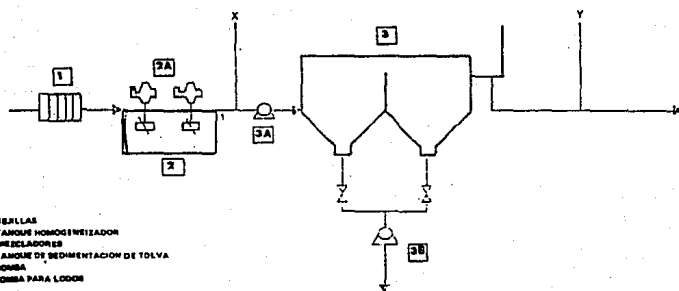
- Tratamiento para cumplir con el reglamento, basado en la alternativa del tanque de sedimentación de tolva. Tabla 9, figura 6.
- Alternativa del sistema tanque de sedimentación de tolva primario, tanque de sedimentación de tolva secundario. Tabla 9, fig. 7.
- Alternativa del sistema tanque de sedimentación primario, tanque de aereación y tanque de sedimentación secundario, con adición de floculantes. Tabla 9. Figura 8.

**ALTERNATIVAS PARA RECICLO Y REUSO**

El desarrollo de nuevos procesos en la manufactura de productos de la curtiduría no se ha practicado debido a que los principios siguen siendo los mismos que se han empleado desde principios de siglo. Lo único que si ha cambiado son los dispositivos mecánicos y los reactivos químicos que han acelerado la producción al disminuir el tiempo de curtido. No obstante que el agua es necesaria para el proceso, es -

**PLANTA GRANDE, CURTIDO AL CROMO  
TRATAMIENTO PARA CUMPLIR CON EL REGLAMENTO**

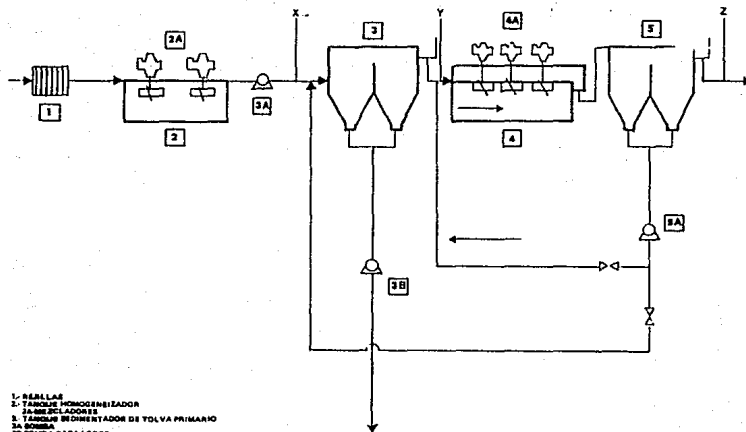
**FIGURA 3**



- 1.- REJILLAS
- 2.- TANQUE HOMOGENEIZADOR
- 2A.- MECLADORES
- 3.- TANQUE DE SEDIMENTACION DE TOLVA
- 3A.- BOMBA
- 3B.- BOMBA PARA LODO

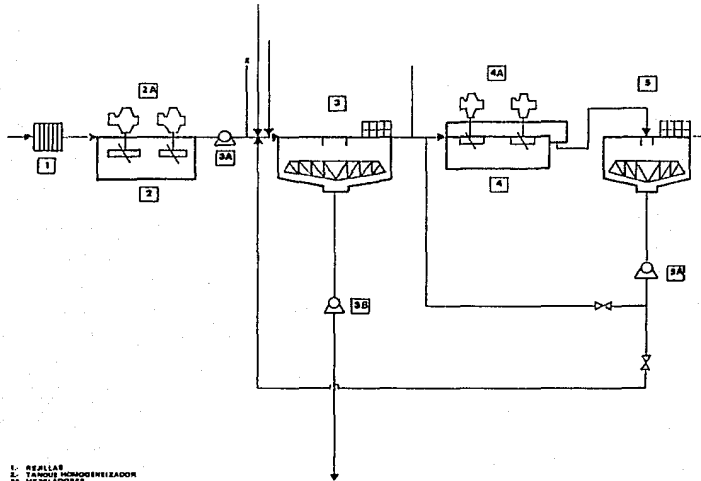


PLANTA GRANDE, CURTIDO AL CROMO  
 SISTEMA TANQUE DE SEDIMENTACION DE TOLVA PRIMARIO, TANQUE  
 DE AIREACION Y TANQUE DE SEDIMENTACION DE TOLVA SECUNDARIO  
 FIGURA 4



- 1. REJILLA
- 2. TANQUE HOMOGENEIZADOR
- 2A. REJILLAS
- 2B. BOMBA
- 3. TANQUE SEDIMENTADOR DE TOLVA PRIMARIO
- 3A. BOMBA
- 3B. BOMBA PARA Lodos
- 4. TANQUE DE AIREACION
- 4A. AIREADORES
- 5. TANQUE SEDIMENTADOR DE TOLVA SECUNDARIO
- 5A. BOMBA PARA Lodos

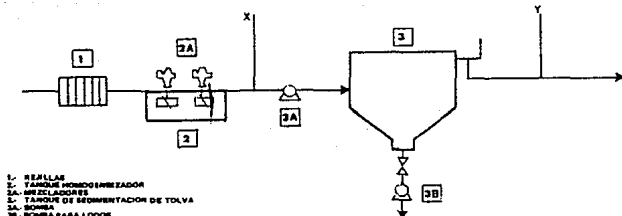
**PLANTA GRANDE, CURTIDO AL CROMO  
 SISTEMA TANQUE DE SEDIMENTACION PRIMARIO, TANQUE DE AIREACION  
 Y TANQUE DE SEDIMENTACION SECUNDARIO CON ADICION DE FLOCULANTE  
 FIGURA 5**



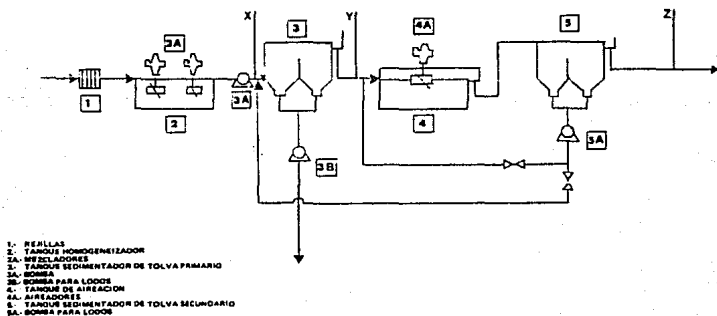
- 1.- REJILLA
- 2.- TANQUE HOMOGENIZADOR
- 2A.- MEZCLADORES
- 3.- TANQUE DE SEDIMENTACION PRIMARIO
- 3A.- BOMBA PARA LODO
- 3B.- BOMBA PARA LODO
- 4.- TANQUE DE AIREACION
- 4A.- MEZCLADORES
- 5.- TANQUE DE SEDIMENTACION SECUNDARIO
- 5A.- BOMBA PARA LODO

**PLANTA MEDIANA, CURTIDO AL CROMO  
TRATAMIENTO PARA CUMPLIR CON EL REGLAMENTO**

**FIGURA 6**

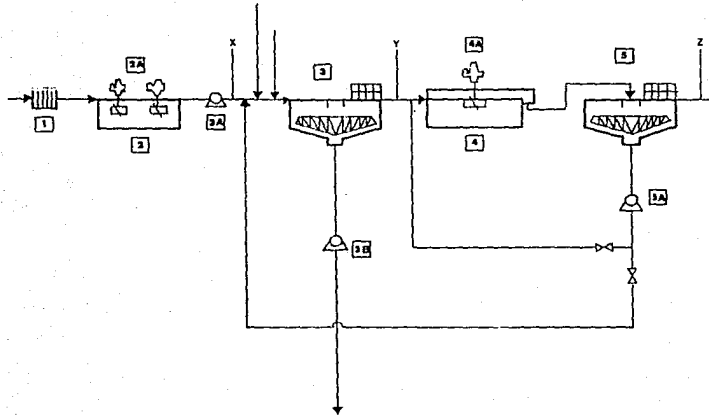


**SISTEMA TANQUE DE SEDIMENTACION DE TOLVA TANQUE  
DE AIREACION Y TANQUE DE SEDIMENTACION DE TOLVA SECUNDARIO  
FIGURA 7**



PLANTA MEDIANA, CURTIDO AL CROMO  
 SISTEMA TANQUE DE SEDIMENTACION PRIMARIO, TANQUE  
 DE AIREACION Y TANQUE DE SEDIMENTACION SECUNDARIO CON  
 ADICION DE FLOCULANTE

FIGURA 8



- 1- REJILLAS
- 2- TANQUE HOMOGENIZADOR
- 2A- REJILLADOR
- 2B- TANQUE SEDIMENTADOR PRIMARIO
- 3- BOMBA
- 3A- BOMBA PARA LODO
- 3B- TANQUE DE AERACION
- 4A- AERADORES
- 4B- TANQUE SEDIMENTADOR SECUNDARIO
- 5A- BOMBA PARA LODO

indudable que su empleo sea el adecuado como en el caso de las plan--  
tas bien organizadas, reduciría su consumo hasta un 50%. Tal asevera--  
ción no tiene validez en plantas pequeñas y sin organización ya que -  
en este caso la demanda de agua resulta pequeña, debido a que el pro--  
ducto final no tiene una óptima calidad.

**Recirculación.**- Debido a que el agua empleada en el proceso que  
da prácticamente inutilizada para recircularla o emplearla en otro -  
paso productivo por su alto contenido de impurezas y características  
de los containantes, entonces el consumo de agua en estas industrias -  
es bastante alto. La única posibilidad de reuso, será cuando se sujeten  
las aguas residuales a un tratamiento para abatir el contenido de im-  
purezas y de sus caractefisticas, restringiendo su uso en las primeras  
etapas del proceso (remojo, lavado y/o irrigación).

**Recuperación de subproductos.**- Dentro de la industria, los subpro-  
ductos del proceso de elaboración se recuperan y se revenden como ma-  
teria prima para otras industrias. Entre estas están los desechos del  
depilado, para la manufactura de bajoalfombras y tapicería; los dese--  
chos del descarnado para la alimentación de animales; y en la manufac-  
tura de gomas, lacas y aceites; los desechos del cortado, para cubiertas  
de pisos y manufactura de cartón, etc.

Otro tipo de recuperación es la de materias p<sup>r</sup>imas en la opera-  
ción del curtido, la cual se presenta principalmente en las plantas &  
bien organizadas y con una alta producción, donde resulta conveniente  
la recuperación.

Con lo anterior se pone de manifiesto algunas opciones para el  
manejo de residuos sólidos tratando de industrializarlos y no descar-  
gándolos al efluente o a los cementerios industriales como suele su-  
ceder en otros casos de industrias de la misma especie o de diferente  
género.

## INDUSTRIA DE ACABADO DE METALES

### GALVANOPLASTIA

#### DESCRIPCION DE LA INDUSTRIA

EL revestimiento de los metales es un proceso por medio del cual se aplica un revestimiento metálico uniforme a una superficie metálica, con el fin de proteger de la corrosión a la pieza metálica, o para modificar sus propiedades tales como mayor dureza, resistencia al impacto, a la fricción, mejoramiento del aspecto, resistencia al ataque de algunos agentes químicos y resistencia al desgaste. La industria de acabados metálicos es de suma importancia en la economía nacional. Los grupos que incluyen esta actividad según el IX Censo Industrial que se ajustan al objetivo del estudio son:

- a) Fabricación de chapas, llaves, candados y productos similares.
- b) Galvanización, cromado, niquelado y trabajos similares.

La tabla 1b presenta las principales características, producción número de establecimientos y personal ocupado. La tabla 2b presenta — las mismas características por entidad federativa. Los establecimientos están concentrados en las áreas de mayor consumo; en el Distrito Federal existe un 66% de la industria nacional de galvanizado, cromado niquelado y trabajos similares; y un 68% de las fábricas de chapas, cerraduras y similares. Tomando como base la tecnología más avanzada que es utilizada en los países de alto desarrollo industrial, y se puede decir que en nuestro país es actual sin llegar a ser moderna, ya que se utilizan sales con alto contenido de cianuros; un 80% de los procesos productivos son intermitentes y un 20% son continuos. Los procedimientos más importantes para llevar a cabo un recubrimiento metálico:

- 1 .- Depósito electrolítico.
- 2.- Inmersión en caliente.

De menor importancia en nuestro país: cementación, aspersion, chapado, depósito de vapor y chisporroteo catódico. En el presente trabajo las actividades más importantes son el electrodeposito e inmersión en caliente, puesto que son las de mayor demanda de agua.

**PRINCIPALES CARACTERISTICAS SOCIOECONOMICAS DE LA  
INDUSTRIA DE ACABADO DE METALES POR ENTIDAD FEDERATIVA  
TABLA 2b**

Clase de actividad entidad federativa	No. de establecimientos	Personal ocupado total (promedio).
Galvanización, cromado, níquelado, y trabajos similares		
Baja California	8	267
Cochuila	3	11
Distrito Federal	176	2,225
Jalisco	20	300
México	14	692
Nuevo León	20	1,079
Puebla	4	13
Veracruz	6	89
Gto. e Hgo.	3	16
Mor. y Yuc.	3	7
Nay. y Tamps.	3	36
Sin. y Son.	4	19
<b>TOTAL</b>	<b>264</b>	<b>4,754</b>
Fabricación de chapas, candados llaves y productos similares		
Distrito Federal	47	1,745
Jalisco	4	53
México	6	836
Nuevo León	4	420
Coch. Gro. y Ver.	4	15
Chih. S. L.P. y Son.	4	102
<b>TOTAL</b>	<b>69</b>	<b>3,173</b>

**PRINCIPALES CARACTERISTICAS SOCIOECONOMICAS DE LA INDUSTRIA DE  
ACABADO DE METALES  
TABLA 1b**

Proceso	No. de establecimientos	Personal ocupado total promedio
Galvanizado, cromado, níquelado y trabajos similares.	264	4 754
Fabricación de chapas, candados, llaves y productos similares.	69	3 173
<b>Total</b>	<b>333</b>	<b>7 927</b>

1.- Depósito electrolítico.— Ala depositación del metal sobre la superficie de otro metal, aleación, etc. al paso de una corriente eléctrica a través de una solución acuosa se le llama depósito electrolítico. El revestimiento se lleva a cabo por medio de un baño de recubrimiento que en una solución acuosa formada de varios compuestos químicos. La solución se formula en base al metal depositado, a la naturaleza del depósito y a la composición química de la pieza de trabajo que va a recubrir. Dependiendo del metal depositado el proceso se llamará cromado, niquelado, etc. Por el número de metales depositados la operación puede ser simple metal cuando se deposite un solo metal y multimetalo cuando se trata de 2 ó más metales.

La figura 1b presenta en forma general la secuencia de las bases del proceso de revestimiento electroquímico.

2.- Inmersión en caliente.— Es uno de los métodos que se usan para revestir un metal con otro. El revestimiento lo forma el metal que se adhiere al artículo cuando es sumergido en un baño de metal fundido, Al llevar a cabo la inmersión se forma una capa de aleación cubierta con una capa de metal fundido. La capa de aleación se forma porque el metal fundido se difunde sobre metal base y combina con éste. El metal fundido suele ser zinc, estaño, plomo, aluminio, etc.

La figura 2b presenta la secuencia de las operaciones en el recubrimiento por inmersión en caliente.

Las operaciones de recubrimiento que más comunmente se realizan en nuestro país son;

- |             |                 |
|-------------|-----------------|
| - Cobrizado | - Galvarizado   |
| - Niquelado | - Latonado      |
| - Cromado   | - Tropicalizado |

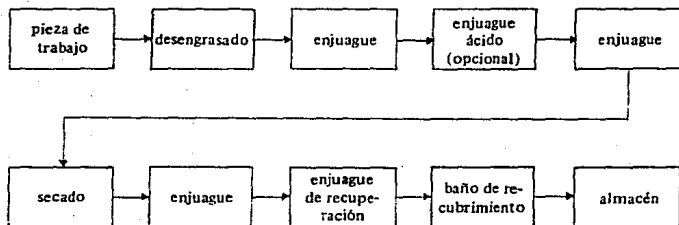
En segundo término se tienen:

- |               |               |
|---------------|---------------|
| - Anodizado   | - Cadminizado |
| - Fosfatizado | - Estañado    |
| - Plomizado   |               |

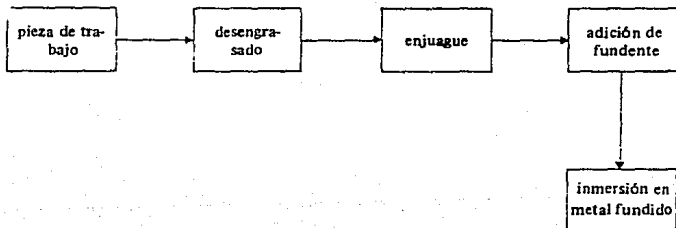
El recubrimiento con plata y oro, se realizan en pequeña escala y sobre pedido que para efectos del presente trabajo no interesan



**SECUENCIA DE LOS PASOS DE RECUBRIMIENTO ELECTROQUIMICO**  
**FIGURA 1b**



**SECUENCIA DE LAS OPERACIONES EN EL RECUBRIMIENTO POR**  
**INMERSION EN CALIENTE.**  
**FIGURA 2b**



debido al poco consumo de agua y a la completa recuperación que hacen de ella por lo caro de los reactivos. Cabe señalar aquí que el fosfatizado, plomizado, cadmizado y estañado no interesan tampoco al estudio debido a que las plantas lo practican esporádicamente teniendo con ello poco consumo de agua.

#### USO DEL AGUA.

El uso del agua para operaciones en los diferentes procesos existentes en la industria de acabado de metales corresponden únicamente a enjuagues que se les hace a la pieza de trabajo. Comúnmente después de cada operación de recubrimiento se tiene un enjuague de recuperación, llamado así porque el enjuague se desecha, pues con las continuas inmersiones de la pieza de trabajo la solución se va concentrando y se utiliza en los baños de recubrimiento con previo ajuste de concentración. Posterior a esta recuperación viene un segundo enjuague que se desecha continuamente o al finalizar el turno de trabajo, en algunos casos.

Para determinar los usos de agua por proceso y la calidad de las aguas residuales hubo necesidad de catalogar las líneas de producción, considerando aquellas que son más importantes en nuestro medio. Los datos proporcionados son hechos por estimación en base a información proporcionada de consumo de materia prima, considerando en promedio el espesor de la película de recubrimiento.

Los tipos estudiados se manifiestan de la siguiente forma:

Tipo No 1.- Comprende los procesos de:

- 1.- Desengrasado.
- 2.- Cobrizado.
- 3.- Niquelado. Area cubierta  $60m^2$
- 4.- Cromado

Tipo 2.- Comprende los procesos de :

- 1.- Desengrasado. Area recubierta  $16m^2$ .
- 2.- Galvanizado por inmersión

Tipo 3 .- Enmarca los procesos de :

Desengrase.

**USO DE AGUA POR PROCESO**  
 (litros/16 horas)  
 Área recubierta 60m<sup>2</sup>  
**TABLA 3b**

Desengradado	Cobrizado	Niquelado	Cromado	Total
54,800	7,200	14,000	4,000	80,000

Índice de Consumo de Agua = Volumen de  
 agua residual/producción total = 1334 l/m<sup>2</sup>

**USO DE AGUA POR PROCESO**  
 (litros/16 horas)  
 Área recubierta 16m<sup>2</sup>  
 Desengradado en el galvanizado  
 por inmersión  
**TABLA 4b**

Desengradado	Total
20,000	20,000

Índice de Consumo de Agua = 1250 l/m<sup>2</sup>

**USO DE AGUA POR PROCESO**  
 (litros/16 horas)  
 Área recubierta, Cromado 30m<sup>2</sup>  
 Área recubierta, Latonado 20m<sup>2</sup>  
**TABLA 5b**

Desengradado	Cobrizado	Niquelado	Cromado	Latonado	Total
47,300	7,000	5,000	5,700	5,000	70,000

Índice de Consumo de Agua = 1400 l/m<sup>2</sup>

- 2.- Cobrizado.
- 3.- Niquelado. Area recubierta cromado 30m<sup>2</sup>.
- 4.- Cromado. latonado 20m<sup>2</sup>.
- 5.- Latonado.

Tipo 4 .- Considera los procesos de :

- 1.- Desengrasado.
- 2.- Anodizado Area recubierta 51m<sup>2</sup>.

Uso del agua por proceso.- Las tablas 3b, 4b, 5b, y 6b presentan al uso del agua por proceso para los tipos 1,2,3,y 4 respectivamente

#### USO DE AGUA POR PROCESO.

(litros/16 horas)

Area recubierta 51m<sup>2</sup>.

Tabla 6b.

Desengrasado	Anodizado	Total
52,720	21,880	74,600.

Requerimiento de calidad del agua.- Las principales fuentes de abastecimiento de agua para la industria galvanoplástica son: tomas municipales, pozos y recepción por medio de pipas. En ninguno de los casos se practican análisis químicos para llevar un control del agua que están empleando, ya que las impurezas que esta pueda llevar no afectan en forma determinante la calidad del producto.

#### CARACTERISTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES.

En una muestra representativa se obtuvieron muestras de aguas residuales que se descargan por proceso. Debido a la gran variedad - de productos manufacturados y al gran diversidad de productos químicos empleados en estas plantas, se recolectaron las muestras de acuerdo a los tipos anteriormente mencionados. Las tablas 7b a 10b presentan las características de las aguas residuales colectadas en los diferentes tipos. La tabla 11b presenta un promedio de las principales características en base a las muestras generales. En la tabla 12b

TIPO No. 1  
CARACTERISTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES  
TABLA 7b

Operación	Parámetro	Concentración (mg/l excepto pH)
Desengrasado	CyA	56
	pH	5-10
Cultrizado	Cu	56
	CN	300
	pH	10
Niquelado	Ni	22
	pH	5
Cromado	Cr <sup>6+</sup>	200
	pH	6

TIPO No. 2  
CARACTERISTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES  
TABLA 8b

Operación	Parámetros	Concentración (mg/l excepto pH)
Desengrasado	Fe	110 m/litro
	CyA	4
	SST	116
	pH	12

TIPO No. 3  
CARACTERISTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES  
TABLA 9b

Operación	Parámetro	Concentración (mg/l excepto pH)
Desengrasado	CyA	36 mg/litro
	pH	10
Latomado y Cobrizado	Zn	93
	Cu	200
	CN <sup>-</sup>	11-13
Niquelado	pH	49
	Ni	40
Cromado	Cr <sup>6+</sup>	5
	pH	5

TIPO No. 4  
CARACTERISTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES  
TABLA 10b

Operación	Parámetro	Concentración (mg/l excepto pH)
Desengrasado	CyA	92 mg/litro
	pH	10
	Fe	56
Anodizado	Pb	12

**CARACTERÍSTICAS PROMEDIO DE LA DESCARGA DE AGUA RESIDUAL DE MUESTRAS  
GENERALES EN EL ACABADO DE METALES  
TABLA 11b**

OPERACIONES: COBRIZADO, NIQUELADO, CROMADO, GALVANIZADO, TROPICALIZADO Y ANODIZADO.	
Sólidos Sedimentables Grasas y Aceites	En el 100% de las plantas no hubo sedimentación En las descargas generales no existe problema con el límite señalado por las normas, pero sí puede existir en la descarga de operaciones parciales (desengrasado). En ninguna planta se encontró.
Materia Florante	
Temperatura	22°C
pH	6.5-9
SST	312 mg/litro
Zn	40
Ni	65
Cr	100
CN	100
Cu	35
Fe	9
Pb	5

**CALCULO DE INDICES DE CONSUMO DE AGUA.  
TABLA 12b**

Operación	Area recubierta (m <sup>2</sup> )	Volumen de agua demandada (l/día)	Indice de Consumo (l/m <sup>2</sup> )
Cromado	60	80,000	1334
Galvanizado	16	20,000	1250
Anodizado	51	74,600	1463

Indice promedio = 1,349 l/m<sup>2</sup>

**DEMANDA DE AGUA EN LA INDUSTRIA DE ACABADOS METALICOS POR ESTADOS  
TABLA 13b**

Galvanización, cromado níquelado y trabajos similares	No. de establecimientos	Producción en m <sup>2</sup> de recubrimiento	Demanda de agua (m <sup>3</sup> /año)
Baja California	8	35,586	48,006
Coahuila	3	783	1,056
Distrito Federal	175	263,429	488,917
Jalisco	20	52,674	71,057
México	14	128,863	173,856
Nuevo León	20	940,829	1,369,178
Puebla	4	946	1,376
Veracruz	6	57,037	76,943
Guajuato e Hidalgo	3	920	1,241
Morelia y Yucatán	3	269	353
Nayarit y Tampico	3	35,554	47,962
Sinaloa y Sonora	4	2,046	2,750
Total	264	1'617,936	2'182,595

se presenta el índice de consumo de agua en escala nacional. No se - con sideró lo correspondiente a fabricación de chapas, candados, llaves y productos similares, debido a que el valor de la producción que se reporta para esta parte de actividades está influenciado más por el valor del producto mismo que por el correspondiente al recubrimiento propiamente dicho. Con estas bases se obtiene la demanda de agua que el sector hace a nivel nacional. Los resultados se presentan en la - tabla 13b.

Descargas de las aguas residuales.- Las cinco principales fuen- te de aguas residuales en las plantas de electrodepositación son: a) descargas alcalinas en operaciones de limpieza, b) descargas ácidas en operaciones de limpieza, c) descargas provenientes de los procesos de catalización y aceleración de reacciones, d) descargas en el pro- ceso de electrodepositación y en los posttratamientos y e) operacio- nes auxiliares.

#### ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS

Para desarrollar las alternativas de tratamiento al criterio q que se siguió fue el siguiente: a) desarrollar una primera fase de + tratamiento para los tipos de plantas propuestos con el fin de lograr las remociones adecuadas y cumplir con los cinco parámetros señalados en la tabla # 1 de Máximos tolerables que indica el artículo 13 del Reglamento para la Prevención y Contról de la Contaminación de Aguas b) En virtud de que los efluentes de las plantas estudiadas no presen- taron problemas para cubrir con los cinco parámetros estipulados en la tabla correspondiente (tabla 11b ver), se consideraron valores pa- ra diseñar la planta de tratamiento químico para los tipos de plan- tas propuestos con el fin de remover en su totalidad los materiales tóxicos originados en los procesos. En este caso si se utilizan los resultados que se obtuvieron en la muestra general. Ver tabla 7b a 10b

Tratamiento para cumplir con el Reglamento. Diseño basado en la alternativa para:

- Tanque de neutralización.
- Separador de grasas y aceites y sólidos sedimentables.

a) Flujo de aguas residuales 70,000l/16 horas: b) concentración de contaminantes: sólidos sedimentables 10mg/l, grasas y aceites 200 mg/l; pH puede ser ácido o básico y se tratará con un controlador automático de pH.

Segunda fase de tratamiento.- Como ya se mencionó anteriormente estos sistemas son tratamiento químicos y se realizan por separado tratando las corrientes.

Tipo No. 1.- Tratamiento para desechos de recubrimiento de Ni, y Cr. Figura 4b y 5b

Bases de diseño: A) Flujo de agua residual total 80,000l/16 h.

B) Concentración de contaminantes: cianuro 300mg/l, cromo hexavalente 6,200mg/l níquel 22mg/l; cobre 56mg/l; grasa y aceites 56mg/l pH de 5 a 10 unidades.

C) Equipo necesario.- Tanque de oxidación, utilizando como reactivo cloro o hipoclorito de sodio como alternativa y sosa caústica.

- Tanque de reducción, utiliza como reactivo bisulfito de sodio y ácido sulfúrico.

- Tanque de precipitación con cal como reactivo.

- Tanque de neutralización con ácido sulfúrico de reactivo.

Tipo No. 2.- Tratamiento para desechos del desengrasado del galvanizado por inmersión. Figura 6b.

Bases del diseño: a) Flujo de agua residual total 20,000/16 h.

b) concentración de contaminantes: hierro 110mg/l; grasas y aceites 4mg/l; sólidos sedimentables totales 116mg/l; pH 12.

c) Equipo necesario.- Tanque de neutralización utilizando ácidosulfúrico como reactivo.

Tipo No. 3.- Tratamiento de desechos de recubrimiento con zinc cobre, níquel y cromo.

Bases de diseño: a) Flujo de aguas residuales total 70,000 l/16h.

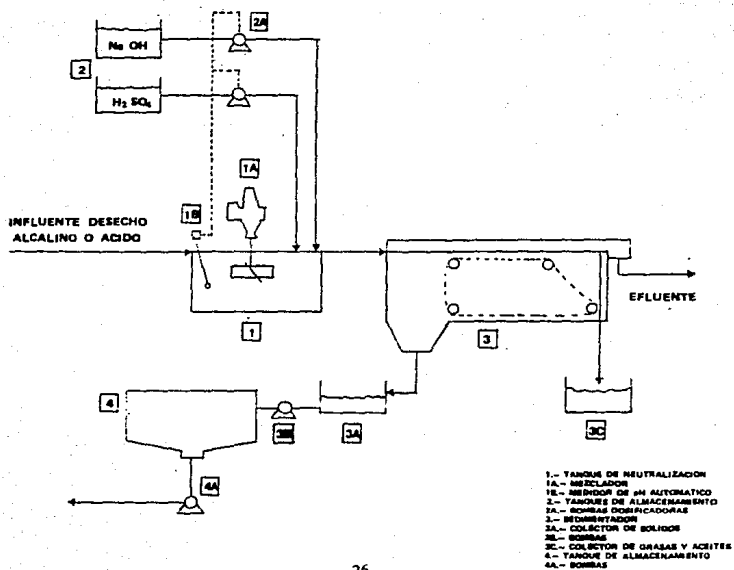
b) Concentración de contaminantes; Zn 557mg/l; cianuro 200mg/l cromo VI 40mg/l; Ni 49mg/l; Cu 93mg/l; grasas y aceites 36.6mg/l; pH de 10 a 13 unidades

c) Equipo necesario.- Tanque de precipitación de Zn con cal.

- Tanque de oxidación utilizando bisulfito de sodio y ácido sul

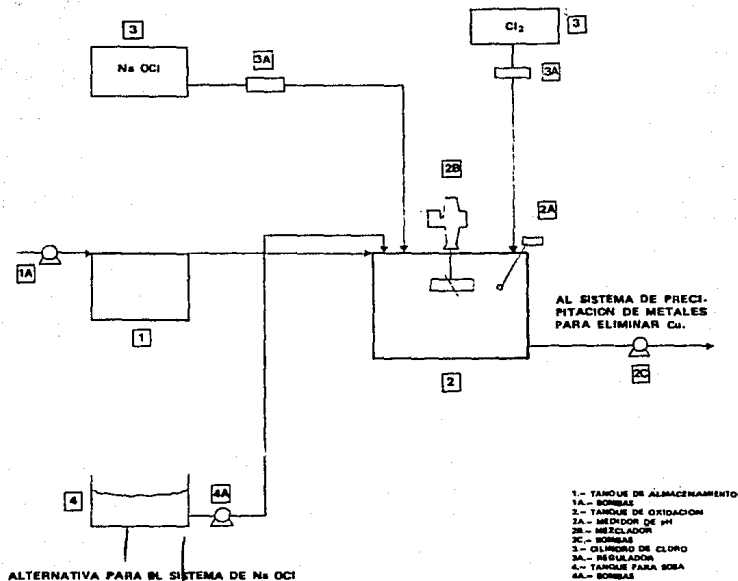


TRATAMIENTO PARA CUMPLIR CON EL REGLAMENTO  
 FIGURA 3b



TIPO No. 1 TRATAMIENTO PARA DESECHOS DE  
RECUBRIMIENTO DE NIQUEL Y CROMO

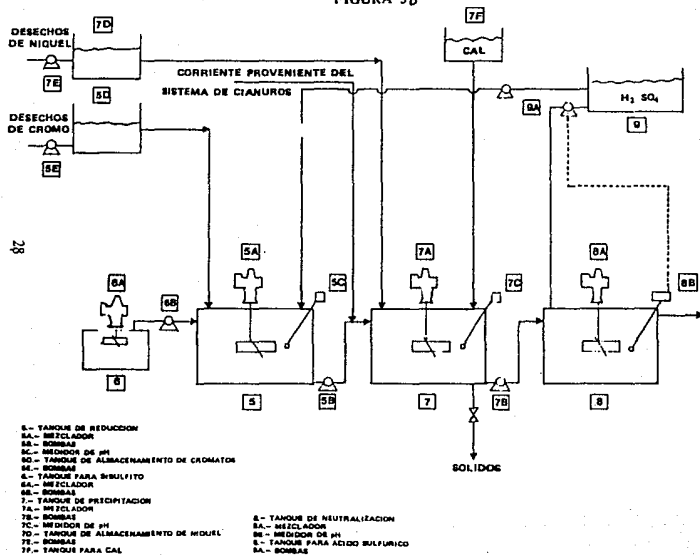
SISTEMA DE CIANUROS  
FIGURA 4b



ALTERNATIVA PARA EL SISTEMA DE Na OCl

TIPO No. 1 TRATAMIENTO PARA DESECHOS DE RECUBRIMIENTO  
DE NIQUEL Y CROMO.

FIGURA 5b



fúrico como reactivo.

- Tanque de precipitación con cal.

-Tanque de neutralización a base de ácido sulfúrico.

Tipo No. 4 .- Tratamiento de desechos de recubrimiento anodizado, fierro y plomo. Figura 8b.

Bases del diseño; a) Flujo de agua residual 74,600l/16 horas.

b) Concentración de contaminantes: fierro 56mg/l; plomo 12mg/l; Grasas y aceites 92mg/l; pH 10 unidades.

c) Equipo necesario.- Tanque de precipitación con cal.

- Tanque de neutralización con ácido sulfúrico.

#### ALTERNATIVAS PARA RECICLO Y REUSO

Las siguientes técnicas describen algunas alternativas para reducir el consumo de agua.

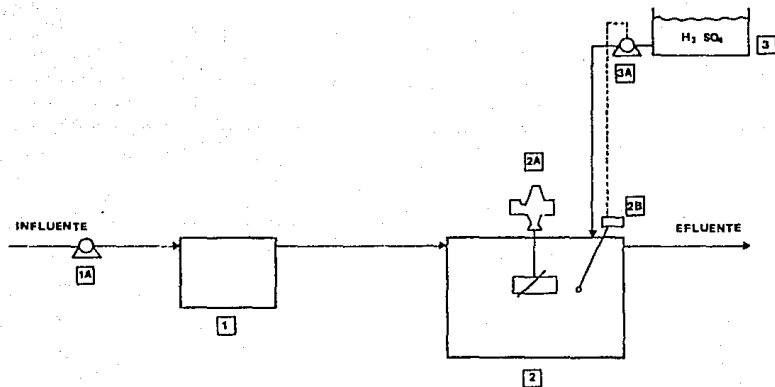
- Tanque de enjuague a contracorriente (múltiple).- En el enjuague a contracorriente el agua usada en el primer tanque se utiliza en el segundo y posteriormente en el tercero y así sucesivamente. La pieza de trabajo se pone en contacto repetidas veces con el agua incrementándose el tiempo de permanencia (permitiendo que ocurra una mayor difusión), los resultados en el ahorro de agua son considerables. Existiendo la desventaja de que las piezas de trabajo requieren de otros tipos de procesos en lugar de uno, por lo que es necesario más equipo y espacio.

- Tanque múltiple de enjuague.- Es propiamente un conjunto de enjuagues simples, teniendo cada uno su alimentación de agua. Al principio es generalmente el mismo que en el caso del tanque de enjuague a contracorriente, aunque la reducción total en el consumo de agua no es tan grande como en el sistema a contracorriente.

- Enjuague mediante asperación.- Existen dos tipos de enjuague por aspersión que pueden utilizarse. El primero es la aspersión por impacto que hace la difusión y el impacto para remover películas con contaminantes; utiliza pequeños volúmenes de agua comparado con el enjuague de inmersión, y puede usarse en algunos casos como enjuague de recuperación, colectando esta agua mediante bombas. El segundo método

TIPO No. 2 TRATAMIENTO EN EL DESENGRASADO DEL GALVANIZADO POR INMERSION

FIGURA 6b

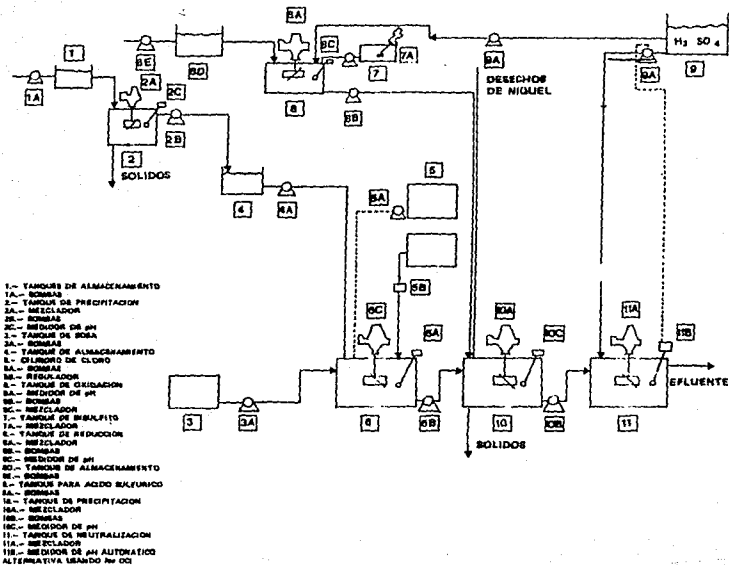


- 1 - TANQUE DE ALMACENAMIENTO
- 1A - BOMBAS
- 2 - TANQUE DE NEUTRALIZACION
- 2A - MEZCLADOR
- 2B - MEDIDOR DE pH AUTOMATICO
- 3 - TANQUE PARA ACIDO SULFURICO
- 3A - BOMBAS

TIPO No. 3 TRATAMIENTO DE DESECHOS DE RECUBRIMIENTO

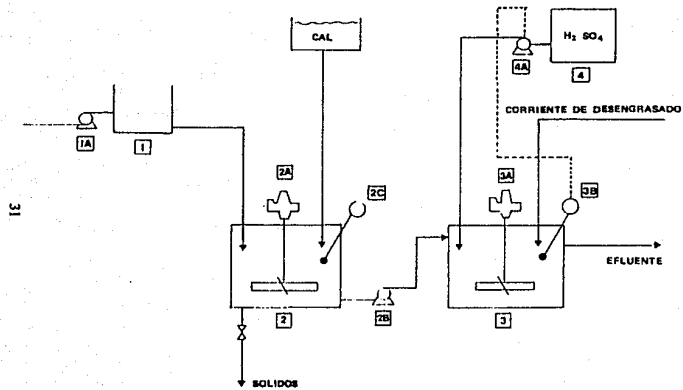
CON Zn,Cu,Ni Y Cr

FIGURA 7b



TIPO No. 4 TRATAMIENTO DE DESECHOS DE RECUBRIMIENTO  
ANODIZADO, Fe Y Pb.

FIGURA 8b



- 1.- TANQUE DE ALMACENAMIENTO
- 1A.- BOMBAS
- 2.- TANQUE DE PRECIPITACION
- 2A.- MECLADOR
- 2B.- BOMBAS
- 2C.- MEDICION DE pH
- 3.- TANQUE DE NEUTRALIZACION
- 3A.- MECLADOR
- 3B.- MEDICION DE pH
- 4.- TANQUE DE H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>
- 4A.- BOMBA OBLICUADORA

## ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

do de aspersión emplea principalmente un enjuague por inmersión y después un enjuague por aspersión; tiene cierta ventaja en la remoción de películas difíciles y permite disminuciones en los flujos de agua usada.

- Enjuague con niebla.- El enjuague con niebla encuentra utilidad en las estaciones de salida de los tanques de proceso. Una niebla se dispersa sobre las piezas de trabajo diluyendo las películas de derrame ocasionando su regreso a las soluciones de proceso. Para que este enjuague sea efectivo se requiere que la velocidad de extracción de las piezas de trabajo sea baja.

- Enjuague químico.- La aplicación de enjuagues químicos al efluente de la planta se conoce como tratamiento integrado de desechos en la industria. Mediante la experiencia de efectuar el primer enjuague después del proceso de cromado en un tanque de bisulfito de sodio, la descarga de derrames de cromo VI se convierte en Cr III. Por lo tanto la capacidad de enjuague del trabajo mejora considerablemente en el segundo enjuague. El mismo principio se emplea frecuentemente en la neutralización por inmersión.

Otras ideas que ayudan a mejorar el enjuague son:

- Agitación por pieza de trabajo en el tanque de enjuague.
- Agitación con ahorro del agua de enjuague.
- Agitación hidráulica, del agua de enjuague.
- Agitación usando mezcladores o turbinas.
- Agitación ultrasónica.
- Elevación de la temperatura del agua de enjuague.
- Uso de activadores de enjuague y agentes humectantes.
- Recirculación y reuso del agua de enjuague usando intercambio iónico, ósmosis inversa, etc.

Recuperación de Subproductos y Alternativas de Reuso de Agua.-

Después del baño de recubrimiento existe un primer enjuague que no se desecha, llamado enjuague de recuperación. Los escurridores de la pieza de trabajo permanecen en este enjuague, siendo ricos en compuestos químicos usados en el baño. A medida que las piezas de trabajo pasan por el enjuague la solución se va concentrando y, cuando



no es necesario operar con un baño de recubrimiento nuevo, la solución del enjuague se toma para reusarse ajustando la concentración necesaria con compuestos químicos nuevos. Aproximadamente un 80% de las plantas muestreadas tienen esta recuperación de subproductos.

Los volúmenes de agua recirculados son mínimos y se practican con el fin de tener una recuperación de reactivos. No se tiene conocimiento de que existan técnicas de reuso de agua o de recuperación de reactivos en nuestro país.

#### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La industria de la curtiduría es tradicional en nuestro país, estando su tecnología intimamente ligada a su capacidad de producción. En función de su tecnología serán las características de las aguas residuales, con una técnica más nueva se tendrá una ligera disminución de desechos y se disminuye los volúmenes de agua usados. Las características de los desechos son variables, siendo inorgánicos y orgánicos. Dentro del proceso industrial es posible instalar equipos para tratamiento de las aguas residuales para recirculación, propiciando un ahorro del líquido y recuperación de subproductos. En la industria de acabados metálicos los principales contribuyentes a la contaminación de las aguas son: galvanizado, cromado, niquelado, latonado, cobrizado, anodizado, cadminizado, etc. La operación más importante que involucra al agua es el enjuague de las piezas. La recuperación de los reactivos químicos es una buena medida para disminuir la contaminación en las aguas residuales, por lo que para disminuir los volúmenes de estas aguas se recomienda lo siguiente:

- Utilizar tanques de enjuague a contracorriente.
- Utilizar tanques de enjuague múltiple.
- Usar enjuagues mediante aspersion, con niebla o químico.

Otras ideas que pueden ayudar a mejorar los enjuagues son:

- 1.- Correcta agitación de la pieza de trabajo en el tanque de enjuague.

- 2.- Agitación con aire al agua de enjuague.
- 3.- Agitación hidráulica al agua de enjuague.
- 4.- Agitación usando mezcladores o turbinas.
- 5.- Elevación de la temperatura al agua de enjuague.
- 6.- Uso de activadores de enjuague y agentes humectantes.
- 7.- Recirculación y reuso del agua de enjuague usando intercambio iónico, ósmosis inversa, etc.

Lo anterior se propone en función de los datos aportados en lo referente a las características de las aguas residuales para que se cumplan las disposiciones reglamentarias estipuladas en la tabla No. 1 del Reglamento de la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas.

Estos datos justifican todos los intentos en limitar la cantidad de cromo en las aguas residuales mediante el tratamiento químico de los desechos de fábricas que contengan este metal, aún en cantidades muy pequeñas.

Los microorganismos cumplen una función muy importante en el equilibrio ecológico, ya que su actividad enzimática permite el tratamiento de aguas negras que por este medio pueden volver a utilizarse. Algas que son alimento de especies menores, antibióticos que controlan bacterias indeseables, hongos medicinales o no, todos ellos sufren daños serios al estar en contacto con cualquiera de los metales tóxicos, pero especialmente con el cromo.

El medio acuático es insustituible en el ciclo vital de los humanos; si una porción de terreno contaminado puede aislarse físicamente, un lago o un río por pequeño que sea si contiene materias tóxicas que no sean biodegradables, como el cromo, provocará la contaminación de una vasta zona de terreno y del mar u oceano que reciba sus aguas, No es factible aislar una corriente de agua contaminada, y si produce la desaparición de organismos vivos puede ocasionar falta de alimento para especies superiores. No importa cuan pequeña sea la cantidad de cromo que una fábrica deseche por el drenaje; el tratamiento para recuperar los materiales nocivos debe mejorarse hasta donde sea posible, para evitar un deterioro ecológico mayor.

## TOXICIDAD DEL CROMO

- 1.- Anderson, A.J; Meyer, D.R.; y Meyer, F.K.; Aust. J. agric. Res.; 24; 557-71 (1973).
- 2.- Anon; "Cootamundra". 1:250,000 Geological Series Sheet S1 55-11 (Geol. Surv. of New South Wales).
- 3.- Anon; Chromium.Geol.Surv.N.S.W. Inf. Brochure No.10;1-7 (1968)
- 4.- Allaway, W.; Agronomic controls over the environment cycling of trace metals. Adv. Agron 20; 235-274 (1968).
- 5.- Arkley, T.H.; Munns, D.N. y Johnson, C.M.; J. Agric. Fd Chem. ; 8; 318-21 (1960).
- 6.- Baldry, M.; Hogarth, D. y Dean, C. ;Chromium and cooper sensitivity and tolerance in Klebsiella (aerobacter aeroganes); Microbios 4; 7-16 (1977).
- 7.- Birrell, K.S. y Wright, A.C.S.; N.Z. Jl Sci. Technol.; A 27 ; 72-6 (1945).
- 8.- Bowen, H.J.M.; "Trace Elements in Biochemistry"; Academic Press, N.Y (1966).
- 9.- Brughall, E. y Reid, R.; "Some effects of potasium dichromate on mitochondrial adenosin triphoshatase and respiratory activity"; Biochem. Soc. Trans.; 2; 498-501 (1974).
- 10.- Byers, D.; Production Sources. Air pollution aspects of chromium and its compounds. U.S. Clearing House for Fed. Sci. Tech. - Info. P.B. 188075 (1969).
- 11.- Croke, W.M.; Soil Sci.; 81, 269-76 (1956).
- 12.- Croke, W.M.; Hunter, J.G. y Vergnano, O; ann. appl. Biol.; 41; 311-24 (1954).
- 13.- Croke, W.M. y Knight, A.H.; Ann. appl. Biol.; 43; 454-64 (1955).
- 14.- Dekock, D.; "Heavy metals toxicity and chlorosis"; Ann. Biol; - 20; 133-41 (1956).
- 15.- Gilbert, F.; "Mineral nutrition and balance of life"; Univ. Oklahoma Press (1957).

- 16.- Goldschmidt, V.M. y Muir, A.; "Geochemistry"; Clarendon press, Oxford (1954).
- 17.- Helyar, K.R. y Anderson, A.J.; Aust. J. agric. Res.; 22, 707-21 (1971).
- 18.- Hewitt, E.J.; Nature, Lond.; 161; 489-90 (1948).
- 19.- Horitsu, H.; Nishida, H.; Haruyasu, K. y Tomoyeda. M.; "Isolation of potassium chromate-tolerant bacterium and chromate uptake by the bacterium"; Agric. Bio. Chem.; 42; 2037-2043 (1978).
- 20.- Hunter, J.G. y Vergnano, O.; Ann. appl. Biol.; 39; 279-84 (1952) y 40; 761-77 (1953).
- 21.- Jackson, M.L.; Chemical composition of soils. "Chemistry of the Soil"; ed. F.E. Bear; Reinhold Publ. Corp.; N.Y. (1964).
- 22.- Lyon, G.L.; Brooks, R.R.; Peterson, P.J.; y Butler, G.W.; Pl. 29; 225-40 (1968).
- 23.- McLeod, I.R.; Bull. Bur. Miner. Res. Geol. Geophys. Aust. No.72 105-12; (1965).
- 24.- Mertl, W.; "Chromium occurrence and function in biological"; System Physiol. Rev.; 49; 165-239 (1969).
- 25.- Mitchell, R.L.; Trace elements in soils. In "Chemistry of the Soil"; ed. F.E. Bear; 320-68; Reinhold Publ. Co.; N.Y. (1964).
- 26.- Mitchell, R.L.; Soil:Sci.; 60; 63-70 (1945).
- 27.- Millikan, C.R.; J. Aust. Inst. agric. Sci.; 13; 180-6 (1947).
- 28.- Northcote, K.H.; "A Factual Key for the Recognition of Australian Soils"; Rellim Tech. Publs: Glenside, S.A. (1971).
- 29.- Robinson. W.O.; Edgington, G., y Byers, H. G.; Tech. Bull. U.S. Dep. Agric. No. 471; 1-128 (1935).
- 30.- Roginski, E. y Mertz, W.; "Dietary chromium and amino acid incorporation in rats on a low protein ration; Fed. Proc.; 26; - 301-308 (1967).
- 31.- Shepherd, C. y Clones, R.; "Hexavalent chromium: toxicological effects and means for removal from aqueous solution"; U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inf. AD 71 7348 (1971).
- 32.- Soane, B.D. y Saunder; D.H.; Soil. Sci.; 322-30 (1959).

- 33.- Sullivan, R.: "Air pollution Aspects of Chromium and its Compounds"; U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Info PP 188 075 (1969)
- 34.- Swaine, D.J.; Tech. Commun. Commonw. Bur. Soil. Sci. No.48; 1-157 (1955)
- 35.- Verfaillie, G.; "Kinetics of Chromium absorption by intact rice - plants"; TAEA Viena; 315-331; Pollut. Abstr.; 6; 75-05110 (1974)
- 36.- Wager, L.R. y Mitchell, R.L.; Mineralog. Mag.; 26, 283-96 (1943).
- 37.- Walker, R.B.; Ecology; 35; 259-66 (1954).
- 38.- Wetzell, R.; Limnology; p 743; W.B. Saunders, Aladelka (1975).

#### ANALISIS Y GENERALIDADES DEL CROMO

- 39.- Allen, T.L.; Anal. Chem.; 30: 447 (1958).
- 40.- Calvet, E.; "Química General Aplicada a la Industria"; 3a. Edn.; Salvat Editores, S.A. (1956).
- 41.- Cotton, F.A & Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry"; 4a. Ed. John Wiley & Sons Inc. (1980).
- 42.- Martin, T.D. & Riley, J.K.; At. Spectrosc.; 3; 174 (1982).
- 43.- Partington, J.R.; "A Text Book of Inorganic Chemistry"; 6a. Edn; Ed. MacMillan & Co., Limited. London (1950).
- 44.- Rao, V.M.; J. Sci. Ind. Res.; 41; 607 (1982).
- 45.- Rejendrababu, S. & Kumar, N.V.N.; J. Assoc. off. Anal. Chem.; - 65; 1375 (1982).
- 46.- Remy, H.; "Treatise on Inorganic Chemistry"; Vol II; Ed. Elsevier Publishing Company (1956).
- 47.- Rowland, G.P. Jr.; Anal. Chem.; 11: 442 (1939).
- 48.- Saltzman, B.E.; Anal. Chem.; 24; 1016 (1952).
- 49.- Sandell, E.R.; "Colorimetric Determination of Traces of Metals"; 3a. Edn; Ed. Interscience Publishers, Inc. N.Y. (1959).
- 50.- Urone, P.F.; Anal. Chem.; 27; 1354; (1955).
- 51.- Vogel, A.I.; "Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis" 4a. Edn.; Ed. Longmans (1953).
- 52.- Willard, H.H. & Furman, N.H.; "Elements of Quantitative Analysis 4a. Edn.; Ed. Van Nostrand Company, Inc. N.Y. (1959).

## ESTUDIO, CONTROL Y PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

- 53 -- American Society for Testing Materials; "Manual de Aguas para Usos Industriales"; Ed. Limusa, México, (1982).
- 54 -- Broitman, K.; "Evaluación y Control de la Contaminación Ambiental Producida por la Industria de la Curtiduría. Tesis Fac. de Ing., UNAM, (1972).
- 55 -- Cámara Nacional de la Industria de la Curtiduría. "Diagnóstico del Sector de la Industria Curtidora", México, (1984).
- 56 -- Cámara Nacional de la Industria de la Galvanoplastia (1980).
- 57 -- Cámara Nacional de la Industria de la Transformación. Sección 72; Plantas Maquiladoras de la Galvanoplastia.
- 58 -- Catálogo de Fabricantes de la Rama Metalmeccánica; tomos I y II Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.
- 59 -- Culp, R. L. & Culp, G. L.; "Advanced Wastewater Treatment"; Ed. Van Nostrand Reinhold, N.Y. (1971).
- 60 -- Eckenfelder, W. W., Jr. "Water Quality Engineering For Practising Engineers"; Ed. Barnes & Noble; N.Y.
- 61 -- Emerson, D. B. & Nemerow, N. L.; "High solids, biological aeration of unneutralized, unsettled tannery wastes". Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference of the Purdue University. U.S.A. (1969).
- 62 -- E.P.A.; "Development document for Effluent Limitations Guidelines and Standards, leather Tanning and finishing point source category, (1979).
- 63 -- E.P.A.; "Monitoring for wastewater industrial; (1977).
- 64 -- Forster, Hans; "Deaerating of Tannery Sludge"; Proceedings of the 30th Industrial Waste Conference of The Purdue University; U.S.A. (1975).
- 65 -- Gehm, H. & Bregman, J. "Handbook of Water Resources and Pollution Control"; Van Nostrand Reinhold Co., N.Y. (1976).
- 66 -- Legislación Relativa al Agua y Su contaminación. Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (1973).

- 67 -- López Portillo y Ramos, M.; "El Medio Ambiente en México", Temas, problemas y alternativas. Fondo de Cultura Económica (1982).
- 68 -- Metcalf-Eddy; "Tratamiento y Depuración de las Aguas Residuales"; 1a. Edn.; Ed. Labor (1977).
- 69 -- McKee, K.E & Wolf, H.W.; "Water Quality Criteria"; 1a. Edn.; Report to California State Water Quality Control Board, Publication 3A, (1963).
- 70 -- Nemerow, N.L. & Armstrong, R.; "Prototype Studies of Combined Treatment of Wastes from 22 Tanneries and Two Municipalities" Proceedings of the 22th Industrial Waste Conference of the - Purdue University, U.S.A. (1967).
- 71 -- Nemerow, N.L.; "Liquid Waste of Industry: Theories, Practices and treatment"; Addison Wesley Publishing Co. (1971).
- 72 -- Proyectos Interamericanos S.A.; "Estudio Sobre el Uso del Agua Métodos y Costos para el Control de la Contaminación del Agua Residual en la Industria de la Curtiduría, SARH (1976).
- 73 -- Reglamento Para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas. SARH y SSA. Subsecretaría de Blaneación. Dirección General de Usos del Agua y Prevención de la Contaminación, Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente, (1973).
- 74 -- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater; American Public Health Association; 15th Edn; (1986).
- 75 -- Sierra, J.H.; "Alternativas Para el Manejo de las Aguas Residuales en la Industria de la Curtiduría, DEFFI, UNAM (1985).
- 76 -- Uso del Agua y Manejo del Agua Residual en la Industria. Industria de la Curtiduría; SARH, (1976).
- 77 -- Uso del Agua y Manejo del Agua Residual en la Industria. Industria de la Galvanoplastia; Industria de Acabado de Metales SARH, (1976)
- 78 -- Weber, W., Jr.; "Physicochemical Processes for Water Quality - Control; John Wiley & Sons, Inc. (1972).

## INDICE

Resumen.

Introducción,Objetivos y Alcance.

Generalidades.

-Química del cromo.

Detección y análisis del cromo en el agua.

Efectos tóxicos del cromo.

Industria de la curtiduría

-Descripción de la industria

-Legislación aplicable y contaminantes importantes.

Uso del agua.

Características de las aguas residuales.

Control de la contaminación

-Alternativas para tratamiento.

-Alternativas para el recicló y el reuso.

Industria del acabado de metales.Galvanoplastia.

-Descripción de la industria.

-Legislación aplicable y contaminantes importantes.

Uso del agua.

Características de las aguas residuales.

Control de la contaminación.

-Alternativas para tratamiento.

-Alternativas para el recicló y el reuso del agua.

Conclusiones y recomendaciones.

Bibliografía.