



# Universidad Nacional Autónoma de México

---

Facultad de Química

"El Impacto sobre el Medio Ambiente por  
la Emisión de Cromo Hexavalente: Muestreo,  
Mediciones y Control".

MONOGRAFIA

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

**Juan José Madrid Mejorado**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

TESIS 1978  
AB. \_\_\_\_\_  
DO. M.T. 269 ~~273~~  
FECHA \_\_\_\_\_  
REC. \_\_\_\_\_ 266  
9 \_\_\_\_\_



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. Ramón Vilchis Zimbrón

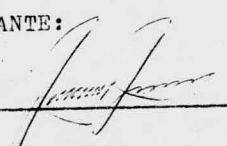
VOCAL: Prof. Rudi P. Stivalet Corral

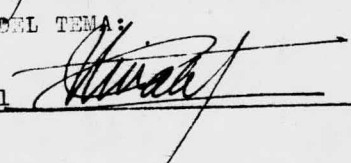
SECRETARIO: Profra. Martha Rodríguez Pérez

1er. SUPLENTE: Prof. Jorge Mercarini Peniche

2o. SUPLENTE: Prof. Alberto de la Fuente Zuno

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Biblioteca del Consejo  
de la Subsecretaría del Mejoramiento del Ambiente (S.S.A.)

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:  
Juan José Madrid Mejorado 

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:  
Ing. Rudi Primo Stivalet Corral 



A mi esposa e hijos, que son  
el agua que mueve al molino.

"In Memoriam"

A mis padres, que soñaron para  
mí nuevos horizontes.

A los sobrios de espíritu,  
que para crecer no necesi-  
tan sojuzgar a otros.

A los que han sembrado en mi --  
huerto: hermanos, amigos, maes-  
tros.

## I N D I C E

	Pag.
CAPITULO I: Introducción y Objetivos.	1
CAPITULO II: Generalidades sobre Contaminación Ambiental en la República Mexicana.	4
II.1. Contaminación del Agua.	5
II.2. Contaminación Atmosférica.	19
II.3. Contaminación del Suelo.	24
CAPITULO III: El Cromo, sus Compuestos y la Salud.	26
III.1. Historia.	26
III.2. Abundancia.	26
III.3. Propiedades Físicas.	27
III.4. Propiedades Químicas.	27
III.5. Distribución del Cromo en el Ambiente.	30
III.6. Usos Industriales del Cromo.	31
III.7. Efectos de los Compuestos de Cromo sobre la Salud.	32
CAPITULO IV: Discusión sobre las Descargas de Cromo Hexa- valente. Legislación Ambiental.	41
IV.1. Normas para el Contenido de Cromo en el Aire y Agua.	41
CAPITULO V: Técnicas de Medición del Cromo.	46
V.1. Muestreo.	46
V.2. Sensibilidad Analítica.	47
V.3. Cromo Hexavalente VS Cromo Trivalente.	48
V.4. Precisión.	49
V.5. Métodos Analíticos Específicos.	49
CAPITULO VI: Contaminación por Cromo y Técnicas de Control.	54
VI.1. La Industria Productora de Cromatos.	54
VI.2. El Cromo en el Aire.	61
VI.3. Tecnología para la Separación de Partículas.	69
VI.4. El Cromo en el Agua.	85
VI.5. Tecnología de Tratamiento del Cromo en el Agua.	96
CAPITULO VII: Conclusiones.	111
B i b l i o g r a f í a.	113

## I.- INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

El "ser" es de lo más importante en el Universo y para su existencia requiere de la conjugación de varias circunstancias. Para el "ser humano", una de esas circunstancias es el "medio ambiente" en que se desarrolla y que si llega a serle adverso le ocasionaría su paulatina extinción.

Desde que apareció la primera forma de vida en nuestro planeta tuvo que vencer y adaptarse a las adversidades que el medio ambiente, en forma natural, le presentaba -medios demasiado alcalinos o ácidos, sustancias tóxicas acumuladas en depósitos naturales o liberadas por fenómenos volcánicos, emisiones dañinas de materiales radioactivos naturales, competencia por la supervivencia entre las diferentes especies, etc.- Algunos de estos factores fueron lo suficientemente contrarios como para impedir el nacimiento de cualquier forma viviente en el planeta durante mucho tiempo, mantener estancada la evolución de las especies o causar la extinción de otras; tal es el caso de los grandes reptiles que desaparecieron a fines del cretácico debido principalmente a la gran actividad volcánica.

Lo anterior sucedió en un marco natural en donde los factores se interactuaban de manera espontánea y originaban un tipo de contaminación que podríamos denominar "contaminación ambiental natural". Aparecieron nuevas especies con características que las hacían más aptas a los cambios que tenían lugar en el planeta y desaparecieron otras para las cuales los nuevos cambios resultaron demasiado severos.

Tuvieron que pasar millones de años en la historia del planeta para que apareciera el "homo sapiens" y desde enton--

ces, con su actividad, no solo contaminó su ambiente sino que propició el deterioro y la degradación de los sistemas ecológicos. A diferencia de las demás especies, el hombre adquiere conciencia de su existencia y es capaz de modificar las condiciones de la naturaleza para satisfacer de una mejor manera - sus necesidades. Durante siglos ha agudizado su ingenio para utilizar los bienes que la tierra le proporciona. Se ha agrupado en distintas civilizaciones cada una de las cuales ha dejado huella de su creciente evolución técnica. Pero esta evolución técnica incrementada de una manera asombrosa a partir de la Revolución Industrial ha originado una constante y grave lesión al marco ambiental en donde actúa y se desenvuelve.

Existen reportados en la literatura numerosos casos sobre diferentes tipos de contaminación. Algunos de mayor impacto en la historia de la contaminación moderna han sido los sucesos del Mosa, Donora, Londres, Bahía de Minamata y Poza Rica.

Nuestro país realiza grandes esfuerzos para lograr una industrialización creciente, que poco a poco va logrando, - - siendo aun considerable la distancia que lo separa de los países más desarrollados en este aspecto. Sin embargo, México sufre ya los problemas de contaminación de los países industrializados en los cuales se ha incrementado enormemente el uso de energía per cápita.

El presente trabajo tiene como finalidad hacer patente - la preocupación que debe existir en cada ciudadano por los múltiples problemas de contaminación ambiental por los que atraviesa nuestra sociedad actual; hacer patente asimismo la necesidad de estudiar estos problemas y plantear soluciones posibles que, por modestas que sean, contribuyan a resolverlos. Además se pretende revisar en forma somera la situación

actual del medio ambiente que prevalece en la República Mexicana para destacar cuales son los principales problemas de contaminación. En forma particular, y dada la importancia o vigencia del problema de la contaminación ambiental por cromo hexavalente, se pretende revisar la información disponible de los efectos sobre la salud, principales fuentes de contaminación, métodos de detección y control de sus emisiones al medio ambiente.

## II.- GENERALIDADES SOBRE CONTAMINACION AMBIENTAL EN LA REPUB- LICA MEXICANA.

Para poder entender de una mejor manera los problemas de contaminación en el país y seleccionar los métodos más adecuados para solucionarlos es necesario conocer los factores o variables que intervienen.

La situación geográfica, orográfica, hidrográfica, temperatura, presión, precipitaciones pluviales, circulación de la atmósfera, etc., son algunos de los parámetros que rigen la circulación y dilución de contaminantes y que aunque pueden ser registrados cuantitativamente, su validez está directamente relacionada con la veracidad de los datos meteorológicos y climatológicos y con la calidad de la investigación de la dinámica de la atmósfera o del curso o corriente del agua.

Sin embargo, no es fácil reunir los datos meteorológicos necesarios para evaluar el grado de contaminación. Generalmente las estaciones cuyos registros se extienden en largos períodos no suelen tener buena localización para investigaciones de esta naturaleza. Las concentraciones, los procesos de dilución o difusión y otros tipos de variaciones podrían establecerse de una mejor manera si se realizaran mediciones anemométricas cada hora como mínimo.

La principal característica de la orografía del país es la de ser fundamentalmente montañosa; la gran altitud de los macizos montañosos centrales ejercen poderosa influencia en valles, mesetas y regiones en general modificando la circulación del aire.

La hidrografía mexicana también presenta características peculiares; el cauce de los ríos es casi exclusivamente origi

nado por las precipitaciones, ya que la aportación de los deshuelos no es grande. Generalmente las cuencas tienen causas - cortos y pendientes fuertes, y el origen del caudal motiva -- que el gasto de los ríos aumente o disminuya en relación al - régimen pluvial.

Algunos de los problemas más graves de nuestro país son - originados por la irregular distribución del agua en el territorio, que se agudizan con la gradual disminución de las reservas acuíferas en las áreas que están sobrepobladas y con la -- creciente contaminación de los recursos. La disponibilidad de éstos es relativamente constante, en tanto que su uso se multiplica y su consumo aumenta.

## II.1. CONTAMINACION DEL AGUA.

Los usos que el hombre ha dado al agua son múltiples: sea como medio de transporte o como base para la alimentación, para riego o para beber, para su aseo en general o para la industria, para la generación de energía o para fines recreativos. De esta manera, para poder utilizar el agua es preciso que tenga una calidad aceptable para el uso a que se destina. Desafortunadamente el hombre ha abusado de las aguas del planeta utilizándolas como vehículo de sus desechos, en forma tal, que -- sus actividades han ido degradando paulatinamente el medio acuático.

Podemos agrupar las fuentes de contaminación en 7 grandes grupos cada uno de los cuales posee sus propias características y requiere su propia mezcla de estructuras de reglamenta-ción y control.

II.1.1. DESECHOS INDUSTRIALES.- Las descargas industriales son la causa más importante de la degradación del agua. En forma -

muy general se puede decir que las descargas de aguas residuales industriales equivalen en cuanto a carga de materia orgánica a una población servida con alcantarillado de 40 millones de habitantes. La industria produce desechos que pueden ser sumamente tóxicos. A diferencia de los desechos municipales, la industria puede modificar sus líneas de proceso para eliminar y controlar el uso de materias tóxicas y para reducir la cantidad total de agua utilizable en un proceso de fabricación. Del uso de sistemas de control de contaminación del aire pueden resultar problemas secundarios de contaminación del agua.

II.1.2. DESECHOS MUNICIPALES.- El control total de los desechos municipales incluye la construcción de sistemas de tratamiento de desechos dignos de confianza incluyendo a la agricultura y silvicultura; el control de los derrames de las estaciones de bombeo; el control de los derrames de sistemas combinados de drenaje, esto es, aquellos sistemas de drenaje que arrastran escurrimientos de tormentas y drenajes sanitarios en el mismo tipo de tubería; y el control de escurrimientos de zonas urbanizadas.

II.1.3. MINERIA, INCLUYENDO EXPLORACION Y PRODUCCION DE PETROLEO.- Los desechos relacionados con la minería tradicionalmente han sido sedimentos y el escurrimiento altamente ácido de ciertas zonas mineralizadas, y el derrame de aceite relacionado con la exploración y producción de petróleo. En cada caso se requieren sistemas o dispositivos específicos de control.

II.1.4. PRODUCCION DE ENERGIA.- El proceso de generación de energía eléctrica, comunmente va acompañado de descargas de grandes cantidades de agua caliente. El agua caliente modifica las reacciones químicas y biológicas en el agua utilizada



para el enfriamiento y degrada la capacidad de su contenido de oxígeno. Además pueden utilizarse sustancias químicas en los sistemas de generación de energía térmica para el control de limos o algas. Los sistemas hidroeléctricos también pueden producir efectos contaminantes por cambios en temperaturas y en la saturación de nitrógeno de aguas almacenadas. Además los vasos de almacenamiento tienen tendencias mayores al desarrollo de condiciones eutróficas de las que tienen las corrientes de escurrimiento libre.

II.1.5. AGRICULTURA.- Los principales desechos relacionados -- con la agricultura incluyen la salinidad asociada con la corriente que regresa después de irrigar; las sustancias químicas agrícolas tales como fertilizantes, plaguicidas y herbicidas, que pueden incluirse en el escurrimiento procedente de tierras agrícolas; los sedimentos en el escurrimiento de granjas y bosques y los desechos orgánicos de corrales de engorda y chiqueros. Nuevamente, cada uno de estos diversos contaminantes posee sus propias características y requiere su propia técnica de control específica. Por ejemplo, el control de la salinidad producida por la irrigación puede exigir importantes cambios en las prácticas de irrigación o quizá procedimientos de desalinación.

II.1.6. SISTEMAS DE TRANSPORTE.- Los daños causados por los derrames de barcos-tanque en los últimos años ha sido objeto de publicidad mundial. Sin embargo, otros accidentes de transportación como roturas de oleoductos y accidentes de camiones y ferrocarriles, pueden producir graves problemas. El grado de daño potencial es directamente proporcional a la extensión del sistema portuario nacional, de los oleoductos, ferrocarriles y carreteras y a la cantidad y tipo de material transportado.

II.1.7. VARIOS.- Estas fuentes incluyen el problema de disposi

ción de desechos en zonas rurales y suburbanas y en áreas re-  
creativas; el sedimento causado por la erosión provocada por -  
la construcción de carreteras, proyectos industriales y cons-  
trucción general urbana; el sedimento debido a una erosión ace-  
lerada en corrientes urbanizadas o canalizadas, y de fuentes -  
naturales como son depósitos minerales, drenaje de pantanos, -  
etc.

II.1.A. AGUAS CONTINENTALES SUPERFICIALES.

La Secretaría de Recursos Hidráulicos, hoy SARH, realizó  
en 1973 un estudio de las condiciones de contaminación de las  
cuencas del país con el fin de fijar las prioridades de ac-  
ción para controlarla. Se seleccionaron para este trabajo 218  
cuencas que representan el 92% de los ríos existentes y el --  
81% del volumen escurrido; de ellas proviene el 95% de la pro-  
ducción nacional y en su superficie reside el 98% de la pobla-  
ción del país. Una vez concluido el estudio, se clasificaron -  
las cuencas en tres órdenes: las de tercer orden son aquellas  
que, debido a su gran disponibilidad de agua, a la escasa den-  
sidad de población y a su baja producción, no presentan actual-  
mente, ni presentarán problemas en un futuro próximo de 10 a-  
ños o más, problemas serios de contaminación de aguas; las ---  
cuencas de segundo orden son las que, aun cuando no presentan  
en la actualidad problemas de calidad de agua, sí podrían te-  
nerlo en un futuro cercano; finalmente, las de primer orden --  
son las que ya presentan problemas de contaminación de aguas, -  
y en las que deben emprenderse acciones inmediatas para su con-  
trol.

Las cuencas con disponibilidad de agua mayor de 2,000 m<sup>3</sup>/  
hab/año, producción bruta industrial menor de 220 millones, po-  
blación total menor de 150,000 habitantes, y/o superficie bajo  
riego menor de 1,000 ha, fueron clasificadas como de tercer or-  
den y totalizaron 164 cuencas que representan una o más de las

características mencionadas. Representan el 70% de las existentes en el país, el 6% de la población, el 7% del valor de la producción nacional, el 19% del territorio nacional y el 14% del volumen de escurrimiento de los ríos.

Las 43 cuencas que quedaron comprendidas como de segundo orden representan el 41% de la carga orgánica, el 22% de la población, el 45% de la superficie para riego y el 9% de la producción industrial.

Las 11 cuencas restantes se consideraron de primer orden y se ordenaron por prioridades, clasificando además las localidades respecto a su carga orgánica, tanto de origen municipal como industrial. Se analizaron las localidades que cuentan con una población mayor de 3,000 habitantes con servicio de alcantarillado y las que tienen una producción industrial superior a los 50 millones de pesos anuales. Además, se analizaron todas las localidades del país con una población mayor de 30,000 habitantes, con servicios de alcantarillado, y aquellas que tienen un grado de industrialización significativo. Estas cuencas son las que requieren de una atención inmediata, pues en ellas se encuentra el 54% de la carga orgánica, el 59% de la población, el 52% de las superficies bajo riego y el 77% del valor bruto de la producción nacional.

A continuación se examina cada una de las cuencas de primer orden.

II.1.A.1. CUENCA DEL RIO PANUCO: recibe la principal fuente de contaminación del país, que es el área metropolitana de la Ciudad de México, con más de 10 millones de habitantes y más de 36,000 industrias; todas estas vierten sus aguas residuales al Canal del Desagüe, que posteriormente alcanza las aguas del río Tula, después el Moctezuma y por último el Pánuco. Asimismo

mo, recibe las descargas de Pachuca, Ciudad Valles, Pánuco y - Tampico. Las condiciones de este río son alarmantes debido a - que recibe los desechos de una población de más de 11 millones de habitantes, con una aportación de DBO de 668,972 ton al año, además de los efluentes de la industria cuyo valor bruto de -- producción es de 88,880 millones de pesos. Las fuentes de con- taminación de este río se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Fuentes de Contaminación del Río Pánuco.

Fuente Contaminante	Aportación ( % )
Población	46.00
Industrias de Productos Químicos	22.00
Industrias de Bebidas Alcohólicas	9.00
Industria Papelera	7.89
Fabricas de Productos Lacteos	2.02
Industria Petrolera	3.00
Industria Azucarera	3.00
Industria Alimenticia	1.40
Industria Hulera	1.87
Industria Textil	1.24
Otras	2.58

II.1.A.2. CUENCA DEL RIO LERMA-SANTIAGO: éste es uno de los -- ríos de curso más prolongado, ya que nace en la altiplanicie y atravieza las áreas más densamente pobladas e industrializadas del país; recibe las descargas de 7.5 millones de habitantes, una aportación de DBO de 257,483 toneladas al año y los efluen- tes de la industria cuya producción tiene un valor bruto de -- 25,007 millones de pesos. Se extiende desde Toluca, en donde - recibe los efluentes de la ciudad y del corredor industrial -- Lerma-Toluca; atravieza el Bajío, en donde recibe las descar--

gas de varias ciudades industriales, entre ellas Queretaro, Celaya, Salamanca, Irapuato, León, y la Piedad, y continua hasta Guadalajara, que es un centro industrial y urbano de primera importancia. Posteriormente el río Santiago recibe los efluentes de ciudades importantes como Tepic y Aguascalientes. En la tabla 2.2 se presentan las fuentes de contaminación de este río.

Tabla 2.2. Fuentes de Contaminación del Río Lerma-Santiago.

Fuente Contaminante	Aportación ( % )
Industria de Productos Químicos	33.85
Población	33.81
Industria Azucarera	12.98
Industria de Bebidas Alcohólicas	5.87
Industria Petrolera	4.74
Industria de Productos Lacteos	3.04
Industria Alimenticia	2.26
Otras	3.45

Es necesario hacer notar que las aguas del río Lerma llegan directamente al Lago de Chapala, que presenta niveles de contaminación que empiezan a limitar de manera alarmante su desarrollo biótico.

II.1.A.3. CUENCA DEL RIO BALSAS: en general, las descargas que recibe corresponden a una población de 5 147,000, a una aportación anual de DBO de 113,570 toneladas y a los desechos de la industria que da una producción con valor bruto de 11,199 millones de pesos. Recibe las descargas de varias ciudades que representan considerables actividades industriales o agrícolas, como Tlaxcala, Atlixco, Cuernavaca, Zacatepec, Casano, Chietla,

Cuautla, Taxco y Apatzingan. Aunque el río Balsas, una vez que abandona el estado de Morelos no vuelve a recibir cargas contaminantes significativas hasta su desembocadura, y en su largo trayecto tiene ocasión de autodepurarse, la Siderúrgica Lázaro Cardenas-Las Truchas y el puerto de altura en su estuario, pueden contaminarlo de manera muy severa, tanto por la extracción de minerales, como por su procesamiento. En la tabla 2.3 se presentan las principales fuentes de contaminación de este río.

Tabla 2.3. Fuentes de Contaminación del Río Balsas.

Fuente Contaminante	Aportación ( % )
Industria Azucarera	81.95
Población	12.50
Industria de Productos Químicos	1.94
Industria Textil	1.93
Otras	1.68

II.1.A.4. CUENCA DEL RIO BLANCO: recibe los desechos de 445, 000 habitantes, una aportación de DBO de 40,626 toneladas al año y efluentes de una actividad cuya producción tiene un valor bruto de 2,911 millones de pesos. Como el área de la cuenca es bastante reducida, los efectos de los contaminantes se acentúan. A su paso recoge los desechos de Cd. Mendoza, Nogales, Orizaba y Córdoba, poblaciones que desarrollan importantes actividades industriales. Este río desemboca en la Laguna de Alvarado, deteriorando el estuario del río Papaloapan, el cual también arrastra ciertas cantidades de desechos de varias poblaciones así como de industrias, entre ellas la fabrica de papel de Tuxtepec. En la tabla 2.4 se presentan las fuentes de contaminación de este río.

Tabla 2.4 Fuentes de Contaminación del Río Blanco.

Fuente Contaminante	Aportación ( % )
Industria Azucarera	88.60
Población	5.20
Industria de Bebidas Alcohólicas	3.10
Industria Papelera	1.05
Otras	2.05

II.1.A.5. CUENCA DEL RIO GUAYALEJO: a este río llegan las descargas de 517,00 habitantes, una aportación de DBO de 67,837 - ton y los desechos de la industria cuya producción alcanza un valor bruto de 1,299 millones de pesos. Este río desemboca en el estuario del río Pánuco, cooperando a su degradación. En la tabla 2.5 se presentan las fuentes de contaminación de este -- río.

Tabla 2.5 Fuentes de Contaminación del Río Guayalejo.

Fuente Contaminante	Aportación ( % )
Industria Azucarera	98.69
Población	1.11
Otras	0.20

II.1.A.6. CUENCA DEL RIO SAN JUAN: presenta un escurrimiento a nual muy reducido; recibe los desechos de 1.5 millones de habi tantes, una aportación de DBO de 118,470 toneladas al año y -- efluentes de la industria que da una producción con valor bru to de 23,615 millones de pesos al año. A este río, afluente -- del río Bravo, llegan las descargas de Monterrey, Saltillo, -- Reynosa, Río Bravo, La Fama y Matamoros. Tanto en Monterrey, - segundo centro industrial del país, como en Saltillo, los con-

taminantes están en gran parte reducidos debido a que las empresas más importantes de la región reusan racionalmente el agua. En la tabla 2.6 se presentan las fuentes de contaminación de este río.

Tabla 2.6 Fuentes de Contaminación del Río San Juan.

Fuente Contaminante	Aportación ( % )
Industria de Productos Químicos	37.21
Población	35.18
Industria Papelera	10.22
Industria de Bebidas Alcohólicas	5.69
Industria Petrolera	2.28
Industria de Productos Lacteos	2.06
Industria Alimenticia	1.96
Otras	5.40

II.1.A.7. CUENCA DEL RIO CULIACAN: capta los desechos de 369,000 habitantes, una aportación anual de DBO de 57,711 ton y los residuos de una actividad industrial cuya producción alcanza un valor bruto de 832 millones de pesos. Recoge los desechos de Navolato, Costa Rica, El Dorado, Culiacán y el Castillo. En la tabla 2.7 se presentan las principales fuentes de contaminación de este río.

Tabla 2.7. Fuentes de Contaminación del Río Culiacán.

Fuente Contaminante	Aportación ( % )
Industria Azucarera	94.73
Población	4.06
Otras	1.21



II.1.A.8. CUENCA DEL RIO FUERTE: en este río descarga una población de 253,000 habitantes e industrias cuya producción logra un valor bruto de 797 millones de pesos, lo que origina una aportación anual de DBO de 51,806 ton. Las poblaciones que vierten sus efluentes son Los Mochis y El Fuerte. En la tabla 2.8 se presentan las principales fuentes de contaminación de este río.

Tabla 2.8. Fuentes de Contaminación del Rio Fuerte.

Fuente Contaminante	Aportación ( % )
Industria Azucarera	95.09
Población	1.91
Industrias de Productos Enlatados del Mar	1.33
Otras	1.67

II.1.A.9. CUENCA DEL RIO COAHUAYANA: con una área de cuenca bastante reducida, recibe los residuos de 195,000 habitantes, una aportación de DBO de 26,330 ton al año y los efluentes de la actividad industrial cuya producción tiene un valor bruto de 657 millones de pesos. Recibe las descargas de Tamazula y Tuxpan. Sus principales fuentes contaminantes son la industria azucarera con un 89.15%, la industria papelera con un 8.78% y la población con un 1.93%.

II.1.A.10. CUENCA DEL RIO NAZAS: este río tiene un escurrimiento medio anual bastante reducido, lo que hace que la contaminación se manifieste claramente, pues capta los desechos de 721,000 habitantes y de una actividad industrial cuya producción tiene un valor bruto de 3,715 millones de pesos, lo que da un aporte anual de DBO de 55,963 ton. Las comunidades que vierten allí sus residuos son Gómez Palacio, Torreón y Parras. En la tabla 2.9 se presentan las fuentes de contamina---

ción de este río.

Tabla 2.9. Fuentes de Contaminación del Río Nazas.

Fuente Contaminante	Aportación (%)
Industria de Bebidas Alcohólicas	30.64
Población	29.92
Industria de Productos Químicos	27.22
Industria de Productos Lacteos	6.95
Industria de Alimentos	2.23
Otras	3.04

II.1.A.11. CUENCA DEL RIO CONCHOS: en este río se vierten las aguas residuales de 713,000 habitantes, una aportación de DBO- de 25,543 ton anuales y los efluentes de actividades industriales con una producción cuyo valor bruto es del orden de los -- 3,385 millones de pesos. En esta cuenca descargan las ciudades de Chihuahua, Delicias, Hidalgo del Parral y Camargo. En la tabla 2.10 se presentan las fuentes de contaminación de este río.

Tabla 2.10. Fuentes de Contaminación del Río Conchos.

Fuente Contaminante	Aportación (%)
Población	45.85
Industria Papelera	28.18
Tenerías	8.21
Industria Petrolera	4.54
Minería	2.08
Industria de Productos Químicos	2.00
Matanza de Ganado	1.67
Industrias de Productos Lacteos	1.60
Industria Alimenticia	1.40
Otras	4.47

Como es sabido, el Conchos es afluente del Río Bravo, lo que determina que junto con el río San Juan incrementa la contaminación en el bajo río Bravo, con el consecuente daño al estuario del mismo.

Existen algunos otros ríos con problemas especiales de -- contaminación; tal es el caso del bajo río Coatzacoalcos, en la zona comprendida entre Minatitlán y Coatzacoalcos; el sistema Grijalva-Usumacinta que recoge las aguas negras de Tuxtla - Gutiérrez y Villa Hermosa, los efluentes de las industrias alimenticias, de derivados petroquímicos y de refinación, así como de desechos de la explotación petrolera; el río Colorado -- que arrastra cantidades considerables de sales disueltas. Es--tos tres últimos ríos están considerados como cuencas de segundo orden.

México cuenta con un total de 750,000 ha útiles para la - piscicultura entre lagos, lagunas y vasos de presas. En esos acuíferos permanentes se advierten diversos tipos de contamina--ción, en la mayoría de los casos por que los ríos que son re--presados transportan sustancias provenientes de las activida--des domésticas, industriales o agrícolas. Estas sustancias propician contaminaciones biológicas ya sea por eutroficación o - por presencia de gérmenes patógenos. También se registran con--taminaciones químicas de origen industrial y agrícola.

#### II.1.B. AGUAS SUBTERRANEAS.

El caso más común de contaminación de aguas subterráneas en el país se debe al alcance de los acuíferos por desechos -- humanos. La filtración de ciertas sustancias de los drenajes - urbanos a través del suelo, llega a estos acuíferos y los con--tamina, causando graves problemas de salud pública.

Otra fuente de contaminación de los mencionados mantos es generada por la acumulación de diversos tipos de desechos sóli

dos: las lluvias provocan la disolución de algunos de sus componentes, además que propician la descomposición de la materia orgánica; se producen así, líquidos indeseables que, según las condiciones del terreno, pueden filtrarse hasta los mantos --- acuíferos, contaminándolos.

#### II.1.C. AGUAS ESTUARINAS.

Las diversas aguas estuarinas que van desde Tampico hasta Tabasco, se encuentran en mayor o menor grado contaminadas sobre todo a causa de las actividades petroleras, de actividades portuarias importantes como las de Tampico, Veracruz y Coatzacoalcos y de los arrastres de contaminantes de diversos orígenes que van en los ríos ya anteriormente mencionados.

En todo el litoral del Pacífico, especialmente en el noroeste, la mayoría de las áreas estuarinas han sido alteradas -- por la modificación de los regímenes de los ríos a raíz de la construcción de presas; esto ha traído como resultado grandes cambios ecológicos que han influido en la composición y abundancia de especies valiosas desde el punto de vista económico. Además llegan a los estuarios de esa zona grandes cantidades -- de plaguicidas y fertilizantes procedentes de los drenes de -- los campos agrícolas.

#### II.1.D. AGUAS MARINAS.

Además de los contaminantes domésticos e industriales arrastrados por los ríos hacia el mar, hay que considerar los -- vertimientos deliberados o accidentales de compuestos contaminantes transportados por buques; la eliminación de residuos -- radioactivos resultantes de la utilización de la energía nuclear; la contaminación producida por actividades militares en el mar y los daños originados por la exploración de recursos -- minerales.

## II.2. CONTAMINACION ATMOSFERICA.

La identificación de olores desagradables, de partículas de polvo, la irritación de las membranas mucosas y la disminución de la visibilidad, constituyen las molestias iniciales -- originadas por la contaminación del aire. No se conocen cabalmente los efectos que tienen sobre la salud muchos de los contaminantes del aire, en las concentraciones actuales en que se han identificado.

Contaminante atmosférico, en términos generales, es toda sustancia o energía que se encuentra en el aire en exceso, en el sitio inadecuado y en el momento inoportuno.

### II.2.A. FUENTES DE CONTAMINACION ATMOSFERICA.

El empleo y mal uso de combustibles fósiles y sus derivados en dispositivos inadecuados, representan actualmente la -- causa principal de emisión de contaminantes en el aire. Las -- principales fuentes emisoras de contaminantes atmosféricos son: los vehículos automotores de transporte de personas y de carga y los que significan equipo de trabajo; plantas industriales -- entre las que destacan las termoeléctricas y refinerías de petróleo, industrias diversas minerometalúrgicas, de la construcción, de alimentos, del vestido y la industria química; el tratamiento de desechos mediante la incineración y los fuegos a -- cielo abierto o incendios de diversa índole, la erosión de la tierra que origina tolvaneras.

### II.2.B. LOS DIEZ PRINCIPALES AGENTES DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA.

--Dióxido de Carbono.-- Generalmente se origina en los procesos de combustión para la producción de energía, de la industria y de la calefacción doméstica. Se cree que la acumulación de este gas podría aumentar considerablemente la temperatura \* de la superficie terrestre y ocasionar desastres geoquímicos -- y ecológicos.

--Monóxido de Carbono.- Lo producen las combustiones incompletas, en particular las de la siderurgia, las refinerías de petróleo y los vehículos de motor. Algunos científicos afirman que este gas altamente nocivo puede afectar a la estratosfera.

--Dióxido de Azufre.- El humo proveniente de las centrales eléctricas, de las fábricas, de los automóviles y del combustible de uso doméstico contiene a menudo este gas. El aire así contaminado agrava las enfermedades del aparato respiratorio, daña los árboles y los edificios de piedra caliza y afecta -- también a algunos textiles sintéticos.

--Óxidos de Nitrógeno.- Son producidos por los motores de combustión interna, los aviones, los hornos, los incineradores, el uso excesivo de los fertilizantes, los incendios forestales y las instalaciones industriales. Forman el smog de las grandes ciudades y pueden ocasionar infecciones respiratorias, entre ellas la bronquitis de los recién nacidos.

--Fosfatos.- Se les encuentra en las aguas de cloaca y provienen en particular de los detergentes y fertilizantes químicos utilizados en exceso, así como de los residuos de la cría intensiva de animales. Los fosfatos constituyen uno de los factores principales de la contaminación de lagos y ríos.

--Mercurio.- Lo producen la utilización de combustibles fósiles, la industria cloro-alcalina, las centrales de energía eléctrica, la fabricación de pinturas, los procesos de laboreo de minas y de refinación y la preparación de pasta de papel. Constituye un grave agente contaminador de los alimentos, especialmente de los que provienen del mar y es un veneno cuya acumulación afecta al sistema nervioso.

--Plomo.- La fuente principal de la contaminación por plomo es la sustancia antidetonante de la gasolina, pero también con

tribuyen a ella las fundiciones de ese metal, la industria química y los plaguicidas. Se trata de un tóxico que afecta a las enzimas y altera el metabolismo celular, acumulándose en los sedimentos marinos y en el agua potable.

--D.D.T. y Otros Plaguicidas.- Inclusive en concentraciones extremadamente bajas son muy tóxicos para los crustaceos. Dado que se les utiliza preferentemente en la agricultura, al ser arrastrados por las aguas causan la muerte de los peces, destruyen su alimento y contaminan la alimentación del hombre. -- También pueden producir cancer. Como su utilización reduce algunas especies de insectos útiles, contribuyen a la aparición de nuevas plagas.

--Petroleo.- La contaminación es causada por la extracción del producto, su refinación, los accidentes del transporte de sus derivados. Causa daños desastrosos en el medio: destruye el plancton, la vegetación y las aves marina y contamina las playas.

--Radiación.- En su mayor parte se origina en la producción de energía atómica, la fabricación y prueba de armas de este tipo y los buques de propulsión nuclear. Su empleo es de gran importancia en la Medicina y la investigación científica, pero a partir de cierta dosis puede ocasionar tumores malignos y mutaciones genéticas.

## II.2.C. LA CONTAMINACION ATMOSFERICA EN MEXICO.

Dentro del país, además de la ciudad de México, el estado de México en sus proximidades a la capital y las áreas metropolitanas de Monterrey y Guadalajara, constituyen zonas de rápido crecimiento industrial y desarrollo económico que propician la concentración demográfica originando problemas como el de la contaminación atmosférica.

En el país, hasta hace pocos años, la producción anual de petróleo era del orden de 30 millones de  $m^3$ , de los que cerca del 1% se vierten a la atmósfera durante el tratamiento del mismo. Entre gasolinas y kerosinas refinadas se producen 25 millones de  $m^3$  al año.

En el Valle de México, el consumo de energéticos del petróleo durante el año de 1971 fué superior a los 3 millones de  $m^3$  de gasolina, a los 400 mil  $m^3$  de diesel, casi 1 millón de  $m^3$  de combustóleo y más de 1,700 millones de  $m^3$  de gas; lo que representa estimativamente y utilizando factores de emisión norteamericanos adaptados a las condiciones de altura de la Cd. de México, la emisión diaria de 4,000 toneladas de contaminantes de las cuales la mayor cantidad fué de monóxido de carbono, siguiendo los hidrocarburos, bióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno, partículas, ácidos orgánicos, aldehidos y el plomo.

Para 1972, los consumos de combustible en el Valle de México hasta el mes de septiembre, originaban estimativamente una emisión diaria, calculada en las condiciones ya anotadas, de 4,900 ton de contaminantes en proporción y orden similar a la señalada en el año anterior.

En el país se generan alrededor de 32,000 millones de kilowatts-Hora de energía eléctrica. Solo un generador de vapor de una planta de 300,000 kilowatts, consume 70,000 l/hr de combustóleo o 71,000  $m^3$  de gas natural, vertiendo por tal concepto 20,900  $m^3$ /min de gases con contaminantes como partículas y óxidos de azufre y de nitrógeno, productos de combustión.

La fabricación anual en el país de 7.2 millones de toneladas de cemento gris, conservadoramente representan el vertimiento de 700,000 ton de contaminantes principalmente como partículas, y la producción de 4 millones de ton de fierro contaminan el aire con 15,000 ton de partículas, además de óxidos -



metálicos diversos.

Otros contaminantes se vierten al aire: en el consumo de 2,300 millones de cajetillas de cigarros que se producen al año; en la producción de 70,000 m<sup>3</sup> de pinturas, barnices, esmaltes y lacas, cuyos materiales solventes cuando se usan estos productos, se incorporan en su totalidad a la atmósfera y los contaminantes resultantes del encendido de cerillos y fósforos de los que al año se producen 52,000 millones de luces.

En 1970 la producción minero-metalúrgica del país alcanzó 10 millones de ton de metales preciosos, industriales no ferrosos, minerales siderúrgicos; la producción petroquímica alcanzó 1 500,000 ton y la producción de solventes y aromáticos en el mismo año fué de casi 30,000 ton, todo lo cual representa grandes cantidades de diversos contaminantes que se vierten en el aire.

Las plantas de concreto asfáltico, las ladrilleras, las fabricas de yeso y de cal son eminentemente productoras de partículas que contaminan el aire. La fabricación de fertilizantes representa una emisión anual de 2,000 ton de contaminantes particulados.

La producción de azúcar, algodón, fibras textiles y alimentos, la reducción y proceso de productos animales, junto con la fabricación de papel, de vidrio, de llantas y la industria química producen y liberan al aire contaminantes.

Más de 1,500 incendios al año de empresas y casas y los incendios forestales, las incineraciones de desechos y basura de los que se colectan 8,000 ton en el Valle de México diariamente y la quema de combustibles diversos en los calentadores domésticos de agua para el baño, de los que estimativamente hay 1.5 millones en la ciudad de México y empresas como baños,

hoteles, tortillerías, tintorerías y restaurantes, producen y vierten humo y otros contaminantes.

Actualmente se operan y mantienen 14 estaciones de muestreo y análisis de indicadores de la contaminación del aire en el Valle de México, las que funcionan ininterrumpidamente y en las que se determina polvo en suspensión como humo y polvo colectado por gravedad o sedimentable, bióxido de azufre, corrosión y sulfatación ambiental. En cinco de estas estaciones se investiga la concentración en el aire de óxidos de nitrógeno y en la estación central se investigan partículas totales en --- grandes volúmenes de aire.

Se instalaron en el área del D.F., tratando de cubrir una red cuadrículada, 252 dispositivos diseñados y construidos por la Dirección General de Investigación de la S.S.A., mediante - los cuales se colecta polvo por gravedad y se determina el índice de sulfatación. En un 25% de las muestras del polvo coleccionado se investiga las concentraciones de 7 metales.

### II.3. CONTAMINACION DEL SUELO.

Los suelos, que nos son tan familiares y que generalmente descuidamos, constituyen el sustrato de la vida sobre el globo terrestre. Es de los suelos de donde fundamentalmente obtenemos nuestros alimentos.

El ciclo de vida de un suelo obedece a las reglas de un - ecosistema compuesto de una sustancia mineral que sirve de soporte y alimentación a los vegetales capaces de producir materia orgánica por la fotosíntesis y que no necesitan para su -- subsistencia más que el aire, agua y sustancias minerales, e-- existen en él animales que consumen vegetales, bacterias y --microhongos, que descomponen la materia muerta para volverla a - incluir en el circuito de producción.

Un tratamiento químico muy intenso que puede producir exceso de basuras o de plaguicidas, mata a estos microorganismos haciendo que los suelos se vuelvan más y más improductivos hasta deteriorarse completamente.

Se estima que en la actualidad, la mitad de las tierras cultivables se deterioran gradualmente a causa de la destrucción de los bosques, la agricultura mal planificada o el pastoreo y la ganadería sin control.

Entre los más importantes contaminadores del suelo están: los tiraderos de basura a cielo abierto; los plaguicidas, muy importantes para el mejoramiento de las cosechas, pero que deterioran la calidad del suelo; los detergentes, acarreados en exceso por los drenajes urbanos que provocan espumas y capas de diferente densidad y constitución química que cambian las características de las aguas y los suelos matando la microflora y microfauna; las tabiqueras, que utilizan grandes cantidades de buena tierra que pudiera servir para labores agrícolas, provocando con ello la erosión; la minería, provocando la liberación de ciertos ácidos naturales del subsuelo y la disposición inadecuada de los residuos, que vuelven estériles extensas regiones, como ocurre con los jales de las minas de Pachuca, Zacatecas y otras partes del norte del país; la falta de planeación urbana resta, asimismo, beneficios al suelo, pues el crecimiento urbano invade áreas de cultivo o de cría de ganado.

### III. EL CROMO, SUS COMPUESTOS Y LA SALUD.

#### III.1. HISTORIA.

El cromo fué descubierto por Nicolás Louis Vauquelin en 1797 en un mineral rojo (crocoita),  $PbCrO_4$ . En 1798, el nuevo mineral fué aislado por reducción del óxido de cromo  $CrO_3$  con carbón de madera a alta temperatura. En el mismo año se encontró que el verde de esmeralda peruana se debía a la presencia de cromo.

Fourcroy-Hauy sugirieron el nombre de cromo para el elemento (del griego "chroma" color) debido a sus múltiples compuestos coloridos. Unos pocos años después del descubrimiento del cromo, fueron desarrollándose los procesos comerciales de manufactura de cromatos (tostación de la cromita con cal y sosa comercial). En 1816 Andreas Kurtz, discípulo de Vauquelin, comenzó la manufactura de dicromato de potasio y verde cromo. En 1820 se empezaron a producir tinturas cáusticas o mordientes con compuestos de cromo. El curtido con cromo fué inventado por Friedrich Knopp en 1858 y fué comercializado en 1884 por Augustus Schultz. En 1879 comenzó el uso de la cromita,  $FeOCr_2O_3$ , como refractario; su uso en metalurgia comenzó a tener importancia alrededor de 1910. El recubrimiento con cromo en la forma moderna data de 1926.

El uso creciente del cromo debido a los avances tecnológicos dentro de las últimas décadas ha hecho que este elemento sea de considerable importancia.

Se sabe ahora que el cromo es un elemento esencial en el hombre. La primera evidencia firme fué obtenida por Mertz y Schwarz en 1955.

#### III.2. ABUNDANCIA.

El cromo constituye aproximadamente el 0.037% de las ro--

cas ígneas de la corteza terrestre. En el agua de mar se le encuentra en bajas concentraciones. El mineral más importante -- del cromo es la cromita, un mineral del grupo de las espinelas con fórmula  $(Fe,Mg)O(Cr,Al,Fe)_2O_3$ . En estado puro la cromita tiene la fórmula  $Fe(CrO_2)_2$ , y contiene 68% de óxido crómico,  $Cr_2O_3$ , y 32% de óxido ferroso,  $FeO$ . El cromo existe en menores cantidades en muchos minerales en los cuales como  $Cr^{3+}$  reemplaza al  $Fe^{3+}$  o al  $Al^{3+}$ .

### III.3. PROPIEDADES FÍSICAS.

Las principales propiedades físicas del cromo se encuentran enumeradas en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades Físicas del Cromo.

Isótopos	50(4.31%); 52(83.76%); 53(9.55%); 54(2.38%).
Peso atómico	51.996
Número atómico	24
Estructura cristalina a 20°C	Cúbico centrado en el cuerpo
Densidad a 20°C, g/cm <sup>3</sup>	7.19
Punto de fusión, °C	1,875
Punto de ebullición, °C	2,199
Calor de fusión, Kcal/mol	3.2-3.5
Calor latente de vaporización, Kcal/mol	76.635
Calor específico a 25°C, cal/mol	5.55

### III.4. PROPIEDADES QUÍMICAS.

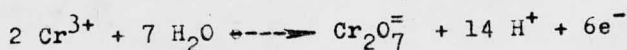
El cromo, con número atómico 24, pertenece al grupo VI -- del sistema periódico y al subgrupo que contiene al molibdeno y al wolframio; su configuración electrónica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ , hace que en sus compuestos, el cromo puede utilizar -- cualquier número de sus seis 3d y 4s electrones, y por consi--

guiente puede presentar cualquier estado de oxidación de 0 a 6 aunque en realidad los estados más conocidos son 2,3, y 6.

En el estado  $2^+$ , el cromo interviene en los compuestos -- cromosos que son fuertes reductores, oxidándose al convertirse en crómicos ( $\text{Cr}^{3+}$ ), como ocurre en la primera etapa del ataque del metal por un ácido. El ión  $\text{Cr}^{2+}$  tiene carácter básico, es ligeramente hidrolizable y posee escasa tendencia a formar complejos.

El estado  $3^+$ , es la forma más estable del Cr (en solución acuosa), con este estado actúa en las sales crómicas violetas o verdes, en forma de cationes complejos o al menos hidratados.

En el estado de oxidación  $6^+$ , el cromo tiene gran aplicación industrial, como consecuencia de sus propiedades oxidantes y su habilidad para formar sales solubles fuertemente coloreadas. Con este estado, entra en el óxido de cromo hexavalente  $\text{CrO}_3$ ; en el anión cromato  $\text{CrO}_4^{=}$  y  $\text{HCrO}_4^-$ ; en el anión dicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  o en otros más complicados como  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{+}$ ,  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{=}$  y --  $\text{Cr}_2\text{O}_{12}^{=}$  (policromatos); en los halogenuros de cromilo (como por ejemplo  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ); siendo aquellos aniones estables solo en solución ácida como lo prueba la reacción:



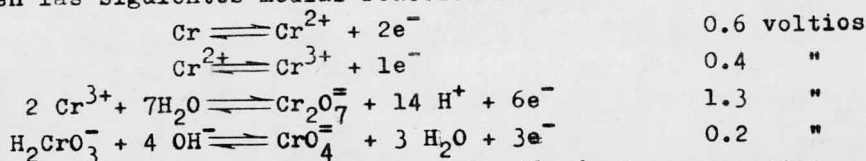
cuyo potencial de oxidación es de 1.36 v.

--Comportamiento Químico.-- El cromo no es oxidado por el -- aire húmedo y aun calentándolo se oxida muy poco. En atmósfera de dióxido de carbono se oxida y se convierte en óxido crómico y en atmósfera de cloruro de hidrógeno forma cloruro cromoso. El cromo se combina directamente con nitrógeno, carbono, silicio y boro. Reacciona fácilmente con los ácidos diluidos generando hidrógeno y formando soluciones azules de sales cromosas,

que al absorber oxígeno del aire, se convierten en soluciones verdes de sales crómicas.

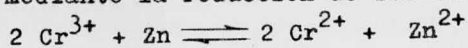
Se produce una forma pasiva del cromo sometiénolo a la acción del ácido nítrico concentrado o del ácido crómico concentrado.

--Compuestos.-- El cromo forma compuestos en que tiene valencias de 2 (cromosos), 3 (crómicos) y 6 (cromatos); que son respectivamente, básicos, anfóteros y ácidos. Las relaciones de potencial entre los diferentes estados de valencia se pueden ver en las siguientes medias reacciones:



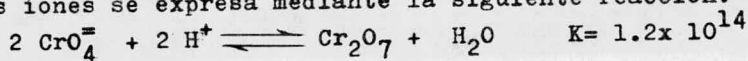
Esto indica que el ion cromato en solución ácida es un potente oxidante. En el equilibrio  $\text{Cr} + 2 \text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Cr}^{2+}$ , la formación del ion cromoso es facilitada por razón de que este ion es tan potente reductor que rápidamente se oxida y pasa al estado crómico hasta por agentes oxidantes muy débiles.

Los compuestos cromosos se asemejan bastante a los compuestos ferrosos. El hidróxido cromoso,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , es una sustancia de color pardo, poco soluble, que se oxida rápidamente en el aire. Los iones cromosos pueden desprender hidrógeno del agua como cuando se calienta hidróxido cromoso:  $2 \text{Cr}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$ . Las soluciones cromosas son azules. Se pueden preparar mediante la reducción de soluciones crómicas con zinc:



Los compuestos crómicos son muy parecidos a los correspondientes compuestos de aluminio. El hidróxido crómico,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , o mejor aún el óxido crómico hidratado,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , -

es anfótero; es precipitado por el hidróxido de amonio y se disuelve en exceso de hidróxido alcalino con formación de cromito, pero el hidróxido o el óxido hidratado se precipitan por ebullición. Los cromitos se forman fácilmente fundiendo óxido crómico con óxido de otro metal. Los iones crómicos forman muchos complejos por coordinación en que el cromo tiene número de coordinación de 6, particularmente con amoníaco, como el  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ , con agua, haluros, cianuros y tiocianatos. De igual manera que los demás miembros del grupo VI del sistema periódico, el cromo forma isopoliácidos y sus sales (policromatos). Son bien conocidas las sales  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  y  $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ , derivadas del trióxido de cromo,  $\text{CrO}_3$ . Los monocromatos y dicromatos son de suma importancia técnica, pues se usan como pigmentes, inhibidores de corrosión, oxidantes, en tene-  
ría, tintorería, etc. El ion monocromato existe en solución alcalina y el dicromato en solución ácida. El equilibrio entre los dos iones se expresa mediante la siguiente reacción:



Los compuestos cromílicos contienen el grupo  $\text{CrO}_2$ , como el cloruro de cromilo  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , que es considerado como  $\text{CrO}_3$ , en que el cloro ha sustituido parcialmente al oxígeno. También se conocen clorocromatos, como  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$ . Se forman peroxicromatos (percromatos) mediante la reacción del peróxido de hidrógeno con cromatos. Los ácidos correspondientes son muy inestables, pero forman sales con los metales alcalinos, con el amonio y con bases orgánicas como la piridina.

### III.5. DISTRIBUCION DEL CROMO EN EL AMBIENTE.

El cromo elemental no es encontrado en la naturaleza. El único mineral de cromo de importancia comercial es la cromita, el cual rara vez se encuentra en forma pura. El  $\text{FeO}$  en la cromita es a menudo reemplazado por  $\text{MgO}$ . La tabla 3.2 muestra las concentraciones típicas del cromo en las rocas y otros materiales.



Tabla 3.2. Abundancia del cromo en materiales varios.

Material	Contenido de Cr, ppm	
	Rango usualmente dado	Promedio
Corteza continental	80-200	125
Rocas igneas	1,000-3,400	1,800
Rocas basálticas	40-600	220
Rocas graníticas	2-90	20
Pizarras y arcillas	30-590	120
Piedras calizas	- - -	20
Arenas	- - -	35
Suelos	10-150	40
Fosforitas	30-3,000	300
Carbones	10-1,000	20
Petroleo	- - -	0.3
Agua de mar	0.00004-0.00005	- - -
Plantas marinas	- - -	1
Animales marinos	0.2-1	- - -
Plantas terrestres	- - -	0.2
Insectos	trazas	- - -
Mamíferos	- - -	0.3
Agua dulce	0.0001-0.08	0.00018

### III.6. USOS INDUSTRIALES DEL CROMO.

La polución del aire por cromo y sus compuestos proviene primordialmente de su uso industrial y como producto.

La industria metalúrgica usa minerales que contienen al menos 50% de óxido crómico para ferrocromo, el cual es usado primordialmente en acero inoxidable y aleaciones. El cromo usado en la industria metalúrgica es principalmente trivalente o metálico. La cromita de grado metálico se convierte usualmente en alguno de los varios tipos de ferrocromo o cromometales, -- que son aleaciones con hierro u otros metales (usualmente ni--

quel y cobalto). De estas aleaciones son producidas una gran variedad de aceros de gran utilidad. Arriba del 60% del cromo que emplea la industria metalúrgica se destina para elaborar acero inoxidable; el resto es usado en aceros austeníticos, aceros de alta velocidad, aceros de alta temperatura y otras aleaciones ferrosas y no ferrosas. La práctica corriente de la manufactura de ferrocromo usa 75% del mineral de más alta calidad el cual se obtiene principalmente de la U.R.S.S., Turquía y Rodesia.

La industria de refractarios usa minerales que contienen aproximadamente 34% de óxido crómico y alto contenido de alumina para líneas de hornos de fundición debido a que la cromita tiene un alto punto de fusión ( $2,040^{\circ}\text{C}$ ) y es químicamente inerte.

La industria química usa mineral que contiene aproximadamente 45% de óxido crómico para la preparación de cromatos de sodio y bicromato de sodio a partir de los cuales se producen la mayoría de los compuestos de cromo. Los compuestos de cromo se usan principalmente como curtientes, pigmentos, catalizadores, inhibidores de la corrosión, conservadores de la madera y para recubrimientos.

### III.7. EFECTOS DE LOS COMPUESTOS DE CROMO SOBRE LA SALUD.

El cromo como metal es biológicamente inerte y no produce efectos tóxicos o peligrosos en el hombre o en los animales de laboratorio. Los compuestos de cromo en su estado trivalente no tienen toxicidad establecida. Se ha sugerido que la forma trivalente que resulta de la reducción de la forma hexavalente puede formar complejos con las proteínas y así iniciar una sensibilización. Algunos investigadores creen que toda la gente sensible al cromo hexavalente son también sensibles a la forma trivalente. Cuando los compuestos de cromo trivalente son inge-

ridos oralmente, no dan efectos sistemáticos o locales y son -  
pobrementemente absorbidos. No se conocen efectos específicos que -  
resulten de su inhalación.

Los principales problemas de salud asociados con el cromo se relacionan con los compuestos de cromo hexavalente, los cuales son irritantes y corrosivos y pueden ser absorbidos por ingestión, a través de la piel y por inhalación. El envenenamiento sistemático agudo es raro y usualmente accidental. Puede seguir a una ingestión deliberada o accidental o como resultado de su absorción a través de la piel. Brieger reportó la muerte de 12 personas después de la aplicación de un ungüento contra la sarna en el cual el azufre había sido sustituido con cromo hexavalente. La necrosis de la piel ocurrió en los lugares de aplicación y fué seguida o acompañada por náusea, vómito, - - shock y coma. La orina de los pacientes contenía albúmina y - - sangre. Los principales descubrimientos después de la muerte - fueron necrosis tubular e hiperemia de los riñones.

El conocimiento de los efectos dañinos del cromo hexavalente se deriva casi por completo de las exposiciones ocupacionales, donde los efectos se producen sobre el sistema respiratorio y la piel.

### III.7.A. EFECTOS RESPIRATORIOS. ULCERACION Y PERFORACION DEL - SEPTUM NASAL.

El cromo en su forma hexavalente es una causa clara de la ulceración de la piel y perforación del septum nasal. El septum es particularmente susceptible a la acción del cromo no solo por el contacto inmediato sino también debido a su estructura cartilaginosa. En la perforación, la rigidez de las partes se conserva y no se presenta deformación. El comienzo del proceso se caracteriza por estornudos y los síntomas ordinarios de un catarro nasal. El dolor que acompaña a la ulceración parece ser insignificante. El único inconveniente aparente se re

fiere a la formación de tapones de mocos en el pasaje nasal.

Las propiedades ulcerativas del cromo hexavalente han sido descritas desde 1827. Desde entonces se han reportado gran cantidad de casos de lesiones y perforaciones del septum nasal. El Servicio de Salud Pública de los E.U.A. condujo un estudio sobre la salud de 897 trabajadores en siete plantas productoras de cromatos a principios de 1950. En la tabla 3.3 se muestran los resultados.

Tabla 3.3. Perforación del Septum Nasal en los Trabajadores de Cromatos.

Tiempo trabajado en la industria de cromatos.	Total de trabajadores.			Trabajadores blancos.			Trabajadores negros.		
	Total	Trabajadores con perforación.		Total	Trabajadores con perforación		Total	Trabajadores con perforación	
		No.	%		No.	%		No.	%
Menos de 6 meses	41	1	2.4	32	0	0	9	11	11.1
6 meses-3 años	117	46	39.3	89	28	31.5	28	18	64.3
3-10 años	370	205	55.4	235	104	44.3	135	101	74.8
10 años o más	369	257	69.6	297	190	64.0	72	67	93.1
Total	897	509	56.7	653	322	49.3	244	187	76.6

Un artículo ruso respecto al máximo permisible de concentración de cromo hexavalente en el aire atmosférico, reporta sobre un experimento usando diez personas aparentemente normales expuestas a aerosoles de cromo hexavalente con concentraciones de 0.0015 a 0.04 mg/m<sup>3</sup>. Inhalaciones por períodos cortos de aire con cromo hexavalente de 0.01 a 0.024 mg/m<sup>3</sup> irrita

ron agudamente la nariz. La persona más sensible respondió a una concentración de 0.0025 a 0.004  $\text{mg}/\text{m}^3$ , como se muestra en la tabla 3.4. No se sabe si esta fué una reacción al cromo o a la acidez del aerosol.

Tabla 3.4 Umbral del Efecto de Irritación por Aerosol de Cromo.

No. de Observaciones	Concentración de Cromo Hexavalente, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .	
	Mínimo Perceptible	Máximo no Perceptible
2	0.0040	0.0030
5	0.0030	0.0025
3	0.0025	0.0015

En resumen, la mayoría de los estudios están de acuerdo - en que el cromo hexavalente en algunas concentraciones produce ulceración y perforación del septum nasal.

### III.7.B. CANCER RESPIRATORIO.

Los estudios epidemiológicos de la relación entre el cromo y el cancer respiratorio son más complejos. El cancer respiratorio usualmente ocurre solo después de algunos años de exposición ( la duración promedio de un estudio de Baetjer fué de 17 años) y puede no aparecer hasta después de una larga exposición; por lo tanto, la extensión y tipo de exposición reportada al tiempo de la diagnosis puede no ser válida como una medida de la exposición al tiempo del primer ataque. Además debido a que el cancer en el pulmón tiene una multiplicidad de causas a diferencia de la ulceración y perforación del septum nasal, un caso particular no puede ser atribuido a la exposición de cromo.

Los casos de cancer respiratorio ocasionado por los cromatos han sido ampliamente expuestos en diversos estudios sobre exposiciones ocupacionales y solo se mencionarán algunos a manera de ilustración.

En 1956 Bidstrup y Case reportaron los resultados de un estudio sobre la mortalidad entre los trabajadores de tres plantas productoras de cromatos en Gran Bretaña. Se encontraron 12 muertes por cancer en el pulmón comparadas con 3.3 esperadas en base a la experiencia con una sección comparable de la población total. Los resultados se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Muertes observadas y esperadas entre 723 trabajadores de tres plantas de cromatos, por causa de muerte.

Causa, de la muerte	Número de muertes	
	Observadas	Esperadas
Cancer en el pulmón	12	3.3
Cancer en otros sitios	9	7.9
Otras causas	38	36.3
Total (todas las causas)	59	47.5

Taylor realizó un estudio a trabajadores de tres plantas de cromatos en un período de 24 años usando registros de Seguros de Incapacidad de la Administración de Seguridad de los E.U.A. Los resultados se muestran en la tabla 3.6.

Una evidencia circunstancial basada en los registros de trabajo de pacientes de plantas de cromatos, condujo a Bidstrup a creer que los polvos que se producen en los hornos de tostación y los residuos que quedan después de que el monocromato es removido son las fuentes más probables de los carcinógenos.

Tabla 3.6 Muertes observadas y esperadas entre los trabajadores de cromatos con 14 a 46 años de edad, por causa de muerte.

Causa de muerte	No. de muertes.	
	Observadas	Esperadas
Tuberculosis	9	8.0
Todo tipo de cancer	103	32.2
Cancer respiratorio	71	8.3
Otros tipos de cancer	32	23.8
Enfermedades cardiovasculares	89	99.4
Otras enfermedades respiratorias	19	7.8
Otras causas	38	61.5
Total (todas las causas)	258	209.1

Laskin, Kushner y Drew sugieren que los compuestos de cromo de la tabla 3.7 son los más prominentes para la investigación de las propiedades carcinogénicas.

### III.7.C. EFECTOS SOBRE LA PIEL.

Los antecedentes de este problema se remontan a 1827 cuando en el Edinburgh Medical and Surgical Journal, William Cumin relató que había sido consultado cinco años antes por dos tintureros cuyas muñecas y brazos habían desarrollado úlceras profundas después de la inmersión dentro de una solución de bicromato de potasio.

Conforme se expandió el uso de los cromatos en los procesos industriales, más hombres estuvieron expuestos a ellos y consecuentemente se reportaron más casos de efectos cutáneos en E.U.A., Alemania y Gran Bretaña.

Es generalmente aceptado que las reacciones del cromo sobre la piel pueden ser clasificadas en las siguientes catego--

rias dermatológicas: reacciones corrosivas incluyendo úlceras y deformaciones (cicatrices), y reacciones de sensibilización, incluyendo dermatitis de contacto eczematosa (alergia).

Tabla 3.7. Valencia y solubilidad de compuestos de cromo seleccionados.

Material	Fórmula	Valencia	Solubilidad
Residuo de proceso:			
Cromatos		6	Sol. en agua.
Complejo de cromato-cromita	$\text{CrO}_4\text{Cr}_2\text{O}_4$	3,6	Ins. en $\text{H}_2\text{O}$ y - sol. en ácido.
Oxido crómico	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	3	Ins. en ácido.
Cromato de calcio	$\text{CaCrO}_4$	6	Moderadamente sol. en $\text{H}_2\text{O}$ y - sol en alcohol.
Cromato crómico	$\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ $x(\text{Cr}_2\text{O}_3)y(\text{CrO}_3)$	3,6	Sol. en agua; - forma coloides.
Oxido crómico	$x.\text{Cr}_2\text{O}_3$	3	Ins. en $\text{H}_2\text{O}$ e - ins. en ácido.
Trióxido crómico	$y.\text{CrO}_3$	6	Sol. en $\text{H}_2\text{O}$ , <u>al</u> cohol, <u>etér</u> y - ácido.

En la tabla 3.8 se muestra el potencial de exposición ocupacional al cromo.

Tabla 3.8. Potencial de exposición ocupacional al cromo.

Productores de abrasivos	Anodizadores de aluminio
Purificadores de acetileno	Anodizadores
Trabajadores con adhesivos	Fabricantes de baterías
Fabricantes de Alizarin	Productores de aleaciones



Productores de crayones	Biólogos
Limpiadores de calderas	Productores de bujías
Trabajadores del cemento	Trabajadores de cerámica
Trab. con productos químicos	Trabajadores de cromatos
Trab. con aleaciones de Cr	Trabajadores del Cr-Al
Cromadores	Grabadores del cobre
Reparadores de equipo diesel	Pintores
Productores de drogas	Productores de lápices
Productores de tintes	Fabricantes de perfumes
Tintureros	Fotograbadores
Electrorecubridores	Pulidores de platino
Esmaltadores	Decoradores de porcelana
Productores de explosivos	Purificadores de grasas
Vidriadores de porcelana	Impresores
Prod. de fuegos artificiales	Prod. de papel matamoscas
Pulidores de muebles	Ingenieros de caminos
Prod. de ladrillos refractarios	Productores de caucho
Prod. de fibra de vidrio Prod	Prod. de tejas para techos
Productores de vidrio	Productores de pólvora
Productores de cola	Productores de jabón
Joyeros	Blanqueadores de esponja
Productores de pieles	Trabajadores del acero
Trab. de linoleums	Trabajadores textiles
Litógrafos	Tratadores de magnesio
Productores de cerillos	Trabajadores de la cera
Limpiadores de metales	Preservadores de madera
Trabajadores de metales	Teñidores de la madera

---

La sintomatología y los procesos de ulceración de la piel están ampliamente descritos en la literatura.

Parece ser que las úlceras por cromo y sus cicatrices están distribuidas como sigue: manos, 46.3%; codos, 19.5%; tobi-

llos y pies, 10.1%; piernas, 6.0%; gluteos, 4.1%; rodillas, --  
3.6%; muslos, 3.3%; abdomen, 3.0%; cara, 1.9%; cuello, 1.6% y  
pecho, 0.6%.

Las exposiciones a compuestos de cromo con gran potencial  
ulcerativo se presentan casi por completo en la producción de  
cromatos y operaciones de recubrimientos electrolíticos.

#### IV.- DISCUSION SOBRE LAS DESCARGAS DE CROMO HEXAVALENTE. LEGISLACION AMBIENTAL.

A medida que se realizan descubrimientos sobre la toxicidad de sustancias diversas, el estado, por medio de organismos específicos se apresura a reglamentar de la manera más adecuada el uso de dichas sustancias.

El problema de regular el manejo de una sustancia, en cuanto a la cantidad de emisiones gaseosas o concentración de esa sustancia en los efluentes de un proceso, es bastante complejo. Cuando el efecto de una sustancia sobre la salud es evidente por ser inmediato y notorio, la norma es urgente y de aceptación más o menos general; pero cuando el efecto de la sustancia es poco notorio o apreciable a largo plazo y puede confundirse o enmascarse con los efectos producidos por otros tóxicos, el problema se complica y requiere de estudios completos para determinar la relación entre la dosificación y el efecto producido.

Por otro lado, la legislación y normas de cada país deben obedecer a condiciones y consideraciones locales. Para tener una reglamentación adecuada se deben hacer estudios en los cuales se establezcan los criterios generales a seguir y que países más adelantados en el control los hayan utilizado para la elaboración de sus propias leyes y reglamentos.

Un criterio que parece imperar en los diferentes países es el de establecer los niveles permisibles en los diferentes cuerpos receptores en función del uso que se le dé a ese receptor.

##### IV.1. NORMAS PARA EL CONTENIDO DE CROMO EN EL AIRE.

--Exposición Ocupacional.

México

No se encontró norma alguna que regule la emisión de cromo hexavalente en las plantas industriales.

Estados Unidos de Norteamérica.

Los límites sugeridos para concentraciones de cromo en el aire de las plantas industriales se han publicado desde 1947 - generalmente por tres agencias- The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), The American National Standards Association (ASA) y The United States Department of Labor bajo el Acta de 1970 "Occupational Safety and Health Act. (OSHA). Estos valores se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Normas para las exposiciones de cromo en la industria.

Fuente	Normas, mg/m <sup>3</sup>		
	ACGIH	ASA 1943 Reconfirmado ANSI 1971	U.S. DEPT. Labor OSHA 1972
Ac. crómico y cromatos, como CrO <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1
Cromo, sales cromosas y crómicas solubles, como Cr.	0.5	- -	0.5
Cromo metálico y sales insolubles como Cr	1.0	- -	1.0
Algunos cromatos insolubles	0.1		

U.R.S.S.

La concentración máxima permisible de anhídrido crómico y bicromatos en el aire de los lugares de trabajo es de 0.1 mg/m<sup>3</sup> (como CrO<sub>3</sub>).

## Italia

De un estudio realizado en una industria productora de cromatos en Milan, para determinar la validez de las normas norteamericanas, Vigliani y Zurlo recomendaron que el límite permisible debía ser bajado a  $0.05 \text{ mg/m}^3$  (como  $\text{CrO}_3$ ) el cual corresponde a un promedio de excreción a través de la orina de menos de  $0.05 \text{ mg/l}$ .

## Japón

El valor recomendado en 1969 para cromatos fué de  $0.1 \text{ mg/m}^3$  (como  $\text{CrO}_3$ ).

-- Aire Ambiental.

## México

No ha sido propuesta ninguna norma para el cromo en el aire.

## Estados Unidos de Norteamérica

No ha sido propuesta ninguna norma para el cromo en el aire.

## U.R.S.S.

Se recomienda que el máximo individual y la concentración promedio para 24 hs. de cromo hexavalente sea de  $1.5 \text{ mg/m}^3$  como  $\text{CrO}_3$ .

-- Emisión Industrial

No se conocen normas de emisión y sólo hay antecedentes de reglamentación en la U.R.S.S. y Japón.

## IV.2. NORMAS PARA EL CONTENIDO DE CROMO EN EL AGUA.

## México

El 11 de marzo de 1971 el gobierno mexicano promulgó la -- Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental, que fue publicada en el Diario Oficial el día 23 del mismo mes y año.

Dicha ley contiene disposiciones relativas a la contaminación del aire, del agua y de los suelos, así como a la prevención y control de la contaminación en general.

Para proveer en la esfera administrativa a la observancia de la mencionada ley, en cuanto a la contaminación del agua, se expidió el "Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas", publicado en el Diario Oficial el día 29 de marzo de 1973.

En el artículo 24 de dicho Reglamento, se presentan tablas en las que se clasifica el agua del cuerpo receptor y se fijan volúmenes y tolerancias para las descargas de aguas residuales.

En las tablas 4.2 y 4.3 se presentan los valores máximos - permisibles de cromo hexavalente en los cuerpos receptores y la clasificación de las aguas de los cuerpos receptores según su uso.

Tabla 4.2. Valores máximos permisibles de cromo hexavalente en los cuerpos receptores.

Límite máximo en miligramos por litro.						
Clasificación	DA	DI	DII	DIII	ESTUARIOS	Aguas Costeras
Límite Máximo	0.05	0.05	0.1	5.00	0.01	0.001

Tabla 4.3. Clasificación de las aguas de los cuerpos receptores superficiales en función de sus usos.

Clase	U s o s
DA	Abastecimiento para sistemas de agua potable e industria alimenticia con desinfección únicamente. - Recreación (contacto primario) y libre para los usos DI, DII y DIII.
DI	Abastecimiento de agua potable con tratamiento convencional (coagulación, sedimentación, filtración y desinfección) e industrial.
DII	Agua adecuada para uso recreativo, conservación -- de flora, fauna y usos industriales.
DIII	Agua para uso agrícola e industrial.
DIV	Agua para uso industrial (excepto procesamiento de alimentos).

#### Estados Unidos de Norteamérica

El Comité sobre el criterio para la calidad del agua (Water Quality Criteria) revisó los datos sobre el tema en 1972 e hizo una serie de recomendaciones para el cromo en los diferentes cuerpos de aguas según las finalidades a las que se destinan.

## V.- TECNICAS DE MEDICION DEL CROMO.

El aspecto de muestreo y los métodos analíticos de importancia en relación al cromo contienen muchas posibilidades de error. El mayor potencial de error radica en los métodos de -- muestreo. Debe definirse un programa de investigación completo antes de que cualquier diseño de experimento sea formulado y -- la investigación iniciada. Después de la acumulación de un cam po apropiado de muestras, se puede seleccionar un método analí tico adecuado, independientemente de la matriz envuelta, en ba se a su capacidad referida a la precisión, sensibilidad y exac titud. El cromo presenta un problema serio, ya que los métodos analíticos aceptables al presente en términos de precisión, -- sensibilidad y exactitud son caros. Se han hecho muchos progre sos en los últimos años en el desarrollo analítico, pero la in vestigación debe continuarse para lograr que los métodos analí ticos sean mejorados en todos los aspectos.

### V. 1. MUESTREO.

La selección del método de muestreo para aire, agua, sue-- lo, comida, vegetación, tejidos, etc., es crítica y abierta a -- discusión. Los métodos de muestreo en general, requieren de un tratamiento separado y no serán mencionados en detalle aquí.

Los polvos y vapores de los compuestos de cromo pueden ser colectados por algún método apropiado para otros polvos y vapores; se usan comunmente los separadores de impacto, precipitado res electrostáticos y filtros. Las nieblas de ácido crómico pue den ser recolectadas en un separador de impacto usando agua o -- una solución cáustica.

El cuidado y la uniformidad son muy importantes en la reco lección y preparación de las muestras. Las razones posibles del desacuerdo entre las concentraciones de cromo reportadas en la literatura, son el uso de muestras que no son uniformes ni re--



representativas, la contaminación en la preparación de la muestra, pérdida o daño de la muestra en su preparación debido a mé todos impropios de calcinación y falta de corrección de matriz o efectos de interferencia.

## V.2. SENSIBILIDAD ANALITICA.

Los métodos colorimétricos involucran la formación de complejos coloridos con reactivos como la difenilcarbazida. El complejo de difenilcarbazida puede ser usado para detectar hasta - 3.5 ng de cromo. La desviación estándar relativa del método es aproximadamente 3% de 100 ng. Aunque justamente sensible, el método está sujeto a interferencia por otros iones, los cuales pueden ocasionar algunas de las discrepancias entre las concentraciones de cromo reportadas en la literatura.

La fotometría de flama ha sido usada para la detección de cromo, pero este método es menos sensible (por un factor de 10 en algunos casos) que otros, incluso si se usan solventes orgánicos especiales. Algunos investigadores han reportado un límite de detección más bajo usando este método (5 ppb).

La emisión espectrográfica, es un método muy específico; es sensible a 0.1 ng, particularmente cuando es usado con modificaciones modernas. La espectrografía por emisión de rayos X no es lo suficientemente sensible para su uso con muestras biológicas, a menos que la concentración sea considerable.

La polarografía ha sido usada para estudiar la interacción entre el cromo, la insulina y las membranas mitocondriales. Sin embargo no es lo suficientemente sensible para detectar el cromo en material biológico debido a que su límite de detección es aproximadamente de 50 ng. Se ha reportado una técnica polarográfica rápida para medir varios metales incluyendo al cromo, en aguas negras y desechos industriales a concentraciones de 5 ppm

o mayores.

El análisis por activación neutrónica ha sido usado para la detección de cromo en material biológico y en filtros de aire. El límite de detección depende de la duración de irradiación y el flujo neutrónico térmico: a una mayor irradiación y flujo más alto, más bajo es el límite de detección. Una irradiación de 5 horas a  $1.5 \times 10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>-seg, da un límite de detección de 20 ng para muestras de aire analizadas indeestructiblemente. Sin embargo, el análisis por activación neutrónica requiere equipo muy caro, tiempos de irradiación largos y personal altamente especializado.

La cromatografía gas-líquido de complejos metálicos de hexafluoroacetilacetona o compuestos de la misma familia, parecen ser una herramienta nueva muy promisoría, con una sensibilidad de 0.01 ng.

Al presente, el procedimiento usado más ampliamente es la espectrofotometría de absorción atómica. La sensibilidad de este método puede ser de 6 ng por el uso de solventes orgánicos, tal como la metilisobutilcetona, la cual extraería también el cromo hexavalente de su solución acuosa. El método requiere por lo tanto, digestión y oxidación de la muestra.

### V.3. CROMO HEXAVALENTE VS CROMO TRIVALENTE.

Debido a que el cromo hexavalente es más tóxico que la forma trivalente, es útil determinar la concentración de cromo hexavalente, además de la concentración total de cromo. Esto es posible con todos los métodos que requieren oxidación al estado más alto para la extracción por solventes o por la formación de un complejo colorido. La omisión de los pasos de oxidación resultará en la determinación del cromo hexavalente presente. Un ensayo paralelo con los pasos de oxidación incluidos produciría el contenido total de cromo de la muestra; la diferencia entre

los dos, sería una medida de la forma trivalente.

#### V.4. PRECISION.

La precisión de un método dada en su límite de detección es muy pobre (con un error de 100% o mayor). La precisión mejora al incrementarse la concentración, alcanzando un error máximo de 1-5% a concentraciones de 50 a 100 veces el límite de detección. Los límites de detección son bajados continuamente -- por los avances tecnológicos. Debe tenerse cuidado para evitar resultados erróneos debido a interferencias, especialmente cerca del límite de detección. En el método de la difenilcarbazida, por ejemplo, otros iones pueden formar complejos coloridos con la difenilcarbazida y tener alguna absorbancia a la longitud de onda de la cromo-difenilcarbazida. En el análisis por activación neutrónica, otros elementos podrían tener una *gamma* de la misma energía del cromo, enmascarando así pico.

En la cromatografía gas-líquido, es posible que dos compuestos tengan el mismo tiempo de retención sobre una columna; por lo que es una buena idea usar dos columnas de diferente polaridad, de tal manera que los tiempos de retención cambien.

En la espectrofotometría de absorción atómica, a bajas concentraciones de cromo, la cabeza de absorción de algún otro ion puede dar una señal que podría ser tomada por la de cromo. Una selección adecuada de la longitud de onda minimizará este error.

#### V.5. METODOS ANALITICOS ESPECIFICOS.

##### V.5.A. Método de la difenilcarbazida.

Las soluciones ácidas de cromatos reaccionan con la difenilcarbazida para producir una solución violeta, con una absorción máxima a una longitud de onda de 540 nm. Esta reacción colorida es muy sensible a pequeñas concentraciones de cromo ( -- 0.02-0.05  $\mu\text{g/ml}$ ); puede ser detectada hasta una ppm.

Los oxidantes interfieren con el análisis descomponiendo - el complejo y deben ser removidos. El vanadio interfiere si la relación vanadio:cromo es mayor de 1:10; en tal caso, el vanadio debe ser removido con oxina (8-hidroxiquinoleína).

Se somete la muestra a fusión alcalina, usando de 2.5 a 5g de carbonato de sodio por 0.25 a 0.5 g de una muestra que contenga de 1 a 500 g de cromo. La mezcla se disuelve en unos cuantos mililitros de agua caliente y se pone a ebullición añadiéndole unas gotas de alcohol etílico para reducir los iones  $\text{MnO}_4^-$ .

Se filtra la solución y se le añade ácido sulfúrico para neutralizar los iones carbonato. La acidez de la solución resultante se ajusta a 0.2 N, y se agregan de 1 a 2 ml de difenilcarbazida. Después de 10 o 15 min, se mide la absorción a una longitud de onda de 540 nm.

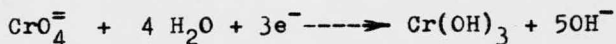
Si el vanadio está presente en cantidades excesivas, se extrae con oxina. La solución inicial se ajusta a un pH de 4.4 -- con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con naranja de metilo como indicador. Se le añaden 0.1 ml de una solución de oxina al 2.5% en ácido acético 2 N; y la solución se extrae 3 veces con 3 ml de cloroformo. Después de la evaporación, la fase acuosa se libera del cloroformo y se filtra. Se añade ácido sulfúrico para hacer la solución 0.2 N y se añade un mililitro de difenilcarbazida.

Si se sospecha de la reducción de cromatos, se añaden 5 gotas de  $\text{HNO}_3$  y 1 ml de persulfato de amonio al 2.5% a la muestra en solución, la cual se hierve unos minutos y se enfría antes de agregarle la difenilcarbazida.

Este método es aplicable a todos los medios tales como suelos, rocas, minerales, y productos vegetales y animales.

### V.5.B. Técnicas Polarográficas.

La reducción del cromo hexavalente al estado trivalente - en un medio alcalina (hidróxido de sodio) produce una onda bien definida a un potencial de  $-0.85$  V, respecto a un electrodo de calomel saturado:



Esta es la reacción polarográfica más característica del cromo y es la base de la determinación de éste en aleaciones metálicas, minerales, suelos y agua; es sensible a pocos  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .

Se disuelve una muestra de suelo de 0.5 a 1 g después de - su fusión alcalina con peróxido de sodio, en suficiente ácido - clorhídrico para producir una solución de hidróxido de sodio -- 1-2 N. El polarograma se registra entonces entre  $-0.5$  y  $-1.2$  v. Para aguas negras y desechos industriales con una concentración de cromo inicial arriba de 5 ppm, se agita la muestra para obtener una suspensión homogénea de sólidos. Se toma una muestra -- con un matraz aforado. La muestra se acidula con 5 ml de  $\text{HNO}_3$  - concentrado y se evapora a 15-20 ml en un plato para evapora--- ción. La solución se transfiere, con todo y sólidos remanentes en el plato, a 125 ml de ácido perclórico al 60%. La mezcla se evapora suavemente sobre un plato caliente hasta la aparición - de humos densos de ácido perclórico, continuando otros 4 o 5 -- min para asegurar la completa oxidación del cromo. Se enfría un poco, se agregan 50 ml de agua y la mezcla se hierve para expeler el cloro.

La mezcla se enfría y se transfiere a un matraz aforado de 100 ml. Si el plomo se encuentra presente, se añaden 10 ml de - sulfato de sodio al 10% para precipitar el plomo como sulfato - de plomo; y entonces se afora con agua.

Se transfiere una alícuota de 25 ml a un matraz Erlenmeyer de 125 ml; se agrega una gota de fenoftaleina y la muestra se -

neutraliza con NaOH 2 M. Después de añadir 50 ml de NaOH 2 M -- en exceso, la muestra se calienta a ebullición; se enfría y se transfiere a un matraz aforado de 100 ml y se afora con agua. -- Se pasa  $N_2$  a través de la muestra por 10 min y entonces se mide la corriente eléctrica a  $-0.60$  y  $-1.10$  V contra un electrodo de calomel saturado.

#### V.5.C. Análisis por Activación Neutrónica.

El análisis por activación neutrónica se ha usado para determinar el cromo en muestras de aire, aleaciones y muestras -- biológicas. Una ventaja de la activación neutrónica es que permite analizar sin destruir la muestra en muchos casos.

Se toma una muestra de aire de un filtro y se encierra en cuarzo o en un tubo de polietileno sellado con calor y se irradia de 2 a 5 hs con un flujo de  $1.5$  neutrones/ $cm^2$ -seg. Después de 20 o 30 días se contabiliza la muestra para 4000 seg y una -- gamma de 320 kev. El límite de detección es de 0.02 mg. Este límite podría mejorarse con una irradiación más larga y un flujo más alto.

#### V.5.D. Cromatografía Gas-Líquido.

La cromatografía gas-líquido del cromo implica la forma--- ción de quelatos volátiles con acetilacetona, trifluoroacetilacetona (tfa) y hexafluoroacetilacetona (hfa). Los límites de detección son tan bajos como  $3 \times 10^{-12}$ g de cromo (3 picogramos), sin embargo muchos investigadores han abandonado este método -- para la determinación del cromo en materiales biológicos. La in-- terferencia de otras sustancias ha conducido a menudo a repor-- tar valores falsos muy altos. Tal parece que esta técnica necesita un desarrollo adicional antes de que pueda ser utilizada -- para determinaciones de cromo.

#### V.5.E. Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Este método parece ser satisfactorio para trabajos de rutina en términos de precisión y economía. La mayoría de las muestras requieren ser reducidas a cenizas y oxidadas. En muchos casos es posible analizar el cromo sin extracción en un solvente orgánico. El límite de detección va de 0.01 a 0.02 mg/l. Continuamente ocurren nuevos descubrimientos en espectrofotometría de absorción atómica, incluyendo progresos en diseño y nuevos accesorios para aumentar la sensibilidad y reducir interferencias.

Entre éstos se encuentra el corrector de fondo de deuterio para reducir interferencias de dispersión de luz en la flama debida a la presencia de cationes extraños tales como el sodio y el potasio, así como el atomizador de grafito caliente para absorción atómica. Este último tiene un gran potencial de uso, especialmente para el análisis de cromo.

## VI.- CONTAMINACION POR CROMO Y TECNICAS DE CONTROL.

Podríamos clasificar las fuentes de contaminación por cromo, en cualquiera de sus estados de valencia, en tres grandes grupos generales.

El primer grupo lo formarían las fuentes naturales de contaminación. Depósitos naturales de los compuestos del cromo, -- que bajo la acción de los fenómenos meteorológicos, podrían contaminar el aire, el agua o los suelos.

El segundo grupo lo formarían las empresas dedicadas a la producción del cromo y sus compuestos. El beneficio de la cromita para obtener el bicromato de sodio produce emisiones del cromo y sus compuestos a la atmósfera y al agua. De igual manera producen efluentes contaminados con cromo las empresas productoras de otros compuestos de este metal a partir de los compuestos básicos obtenidos de la cromita.

El tercer grupo lo formarían los efluentes de las empresas que utilizan compuestos de cromo en sus procesos. Este grupo reviste especial importancia pues es donde se difunden más ampliamente en el espacio los compuestos de cromo.

En forma particular podemos mencionar como fuentes contaminantes por compuestos de cromo a las siguientes industrias: Metalúrgica, Productora de Materiales Refractarios, Productora de Cromatos, de Curtido de Pielés, de Preparación de Superficies Metálicas, de Pigmentos, y todas aquellas industrias que emplean los compuestos de cromo para otros usos como por ejemplo: -- preservar madera, como inhibidores de la corrosión, etc.

### VI.1. LA INDUSTRIA PRODUCTORA DE CROMATOS.

Por ser la industria de los cromatos una de las principales fuentes de contaminación por cromo hexavalente, se hará una breve descripción del proceso de producción, el cual es básicamente el mismo en todas las plantas.



El proceso consiste en tostar la cromita finamente dividida con soda ash,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , o con una mezcla de soda ash y cal,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , para producir un compuesto de cromo soluble en agua, el cromato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , el cual se convierte por acidificación y cristalización en bicromato de sodio cristalino. Existen además en los licores de cromatos otros materiales solubles, además de los cromatos y bicromatos. Se pueden recuperar subproductos tales como sulfato de sodio y vanadato de sodio.

El proceso se puede dividir en dos fases generales, conocidas en la industria como "terminado seco" y "terminado húmedo". El terminado seco se puede subdividir en segmentos de operación referidos como MOLIENDA, TOSTACION, y EXTRACCION. El terminado húmedo del proceso puede subdividirse en NEUTRALIZACION, TRATAMIENTO y CONCENTRACION.

Aunque estos procesos son basicamente los mismos, en la industria prevalecen algunas modificaciones; las proporciones de mezclado son diferentes; la cantidad de residuo recirculado varía; los métodos de tostación y extracción difieren; los métodos de concentración varían y existen muchas diferencias en procedimientos menores.

De acuerdo al avance de la ingeniería, se han hecho cambios en los procesos de manufactura que aquí no se incluyen.

La figura 6.a. muestra un diagrama de flujo simplificado de los procesos generales encontrados en esta industria.

#### VI.1.A. MOLIENDA.

El mineral se pasa a través de un triturador, se seca en un secador rotatorio y se pulveriza en un molino de bolas a un tamaño menor de 100 mallas. Cantidades fijas de mineral pulverizado, soda ash,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , o soda ash e hidróxido de calcio (lime)

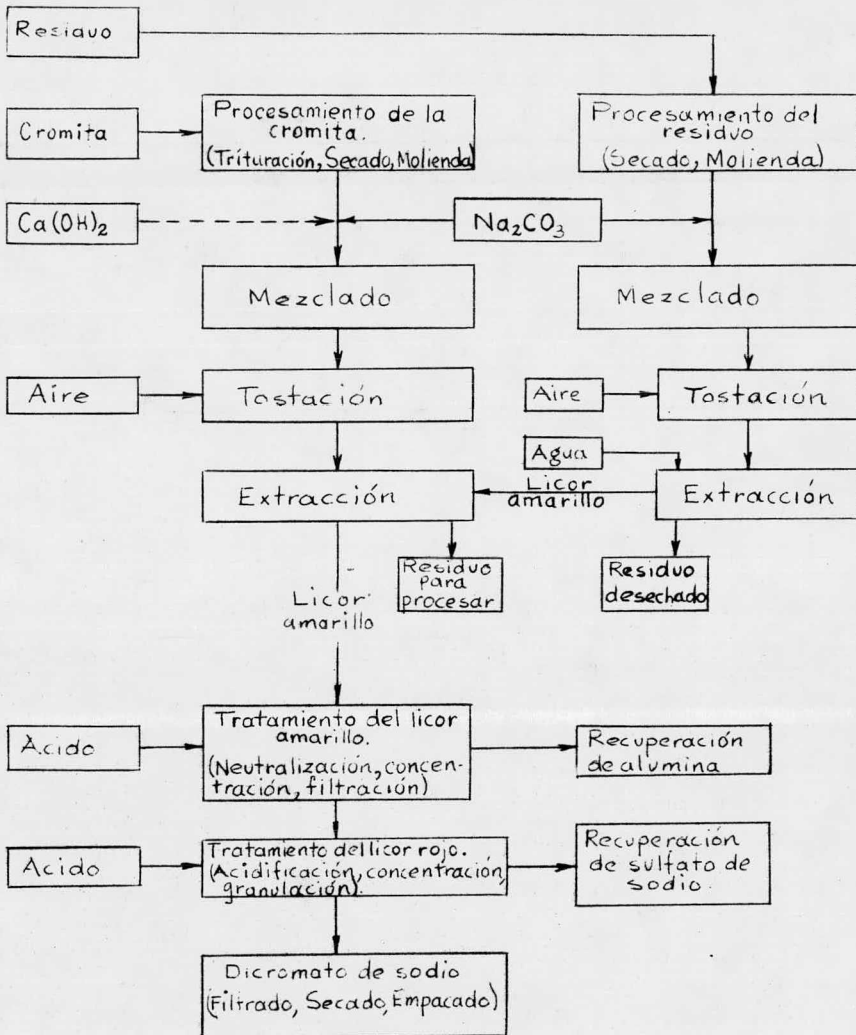


Fig. 6.a. Diagrama de flujo de un proceso general usado en la industria productora de cromatos para la producción de bicromato de sodio (Las líneas punteadas indican la presencia en algún proceso unicamente).

y residuos filtrados del proceso de extracción se mezclan en un mezclador rotatorio y se transportan a un depósito en el área de hornos. El residuo recirculado presente en la mezcla actúa como diluyente y previene la incrustación cuando la mezcla se tuesta en hornos rotatorios.

#### VI.1.B. TOSTACION.

La mezcla se alimenta suavemente dentro de hornos rotatorios. El tostado se realiza en una atmósfera oxidante a una temperatura de 982 a 1,204°C dependiendo de la composición de la mezcla. La mezcla no se funde, pero el carbonato de sodio fundido reacciona con la cromita para formar el cromato de sodio soluble en agua. Si hay hidróxido de calcio presente, reaccionará con los componentes de aluminio del mineral, previniendo la disolución de estos compuestos cuando se extrae el tostado.

El tostado caliente se derrama por la parte inferior de los hornos sobre un sistema de transportación mecánico abierto que lo transporta al almacén o directamente al equipo de extracción. Si se usaron pellets, el tostado se pasa a través de un triturador de rodillos antes de continuar con el proceso de extracción.

#### VI.1.C. EXTRACCION (Lixiviado).

El tostado se coloca en una serie de tanques de extracción que son cajas con filtro en el fondo. Cada caja o tanque de extracción contiene usualmente cerca de 56,669 Kg de tostado y cuando está llena se bombea el licor de extracción a través de ella. Se usa un proceso de extracción a contracorriente en donde el licor se bombea de tanque a tanque; así se obtiene una solución casi saturada. Puesto que el tostado está caliente y la reacción es exotérmica, al combinarse con el licor se forma vapor y muy a menudo ocurre ebulliciones vigorosas.

El licor resultante de el proceso de extracción es amari--

llo profundo y se le conoce como "licor amarillo". Esta es ---- una solución casi saturada de cromato de sodio y contiene otros materiales solubles en agua tales como aluminato de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, y vanadato de sodio, que - pudieran estar presentes en el tostado. El material sólido rema- nente en los tanques de filtrado se conoce como residuo o "fan- go". El residuo contiene una cantidad de compuestos de cromo - tal que es costeable un reprocesamiento. Este residuo se remue- ve de los filtros primarios, se seca en un secador rotatorio, - se muele, se mezcla con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se tuesta y se somete a un pro- ceso de extracción igual al ya descrito. Una porción seca del - residuo, se recircula para usarlo en la mezcla primaria.

#### VI.1.D. NEUTRALIZACION.

Si el aluminato de sodio está presente en el licor amari- llo, éste se bombea dentro de tanques de tratamiento en donde - se añade ácido sulfúrico y la alúmina hidratada se precipita a un pH cercano a 8. La alúmina hidratada se remueve por medio de filtros rotatorios continuos. En algunas plantas la alúmina no se comercializa, pero en otras puede secarse y venderse. El li- cor amarillo se vende algunas veces como solución concentrada - de cromato de sodio.

#### VI.1.E. TRATAMIENTO.

El cromato de sodio fuerte ( $40^\circ$  Bé) se trata con ácido sul- fúrico ( $60^\circ$  Bé) para formar bicromato de sodio y sulfato de so- dio. Usualmente esta acidificación se realiza en grandes pero- les de ebullición semi-cerrados (18,927 litros) .

La solución resultante es un licor de color rojo profundo, y conocido en la industria como "licor rojo". El licor rojo se concentra y el sulfato de sodio se precipita fuera de la solu- ción. El sulfato de sodio se lava, seca y vende como torta de - sel impura a la industria papelera. Este sulfato puede contener

cerca del 2% de bicromato de sodio. El sulfato puede ser redi--  
suelto y tratado primero con bióxido de azufre para reducir el  
cromo remanente y luego con carbonato de sodio para precipitar  
el óxido de cromo hidratado. El óxido se filtra y la solución de  
sulfato se concentra. Los cristales de sulfato de sodio resultan  
tes se centrifugan, secan y venden como sulfato de sodio puro a  
industrias farmacéuticas y de tinturas.

#### VI.1.F. CONCENTRACION.

El licor rojo posteriormente se concentra en peroles de e-  
bullición o evaporadores a cerca de 66°Bé y se bombea dentro de  
grandes tanques granuladores en donde se agita la solución has-  
ta que se enfríe lentamente. Se forma un producto granular, --  
 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , el cual se centrifuga y lava. Los cristales se -  
secan en un secador rotatorio calentado con vapor y se empa -  
ca en bolsas o cilindros. Del licor se puede producir una solución  
al 70% para el mercado.

El licor madre rojo concentrado puede ser recirculado a -  
los tanques de concentración o usado en la producción de bicro-  
mato de potasio o compuestos de curtiarfa.

#### VI.1.G. OTROS PRODUCTOS.

La fig. 6.B. muestra un diagrama de flujo simplificado de  
los procesos usados por algunas plantas en la elaboración de o-  
tros productos.

##### --Vanadio.

Algunas plantas recobran vanadio del licor madre de bicro-  
mato de sodio por acidificación posterior con ácido sulfúrico y  
filtrando los polivanadatos precipitados. Este precipitado se -  
lava, seca y pone en tambos para el mercado.

##### --Acido Crómico.

Algunas plantas usan una parte del bicromato de sodio pro-

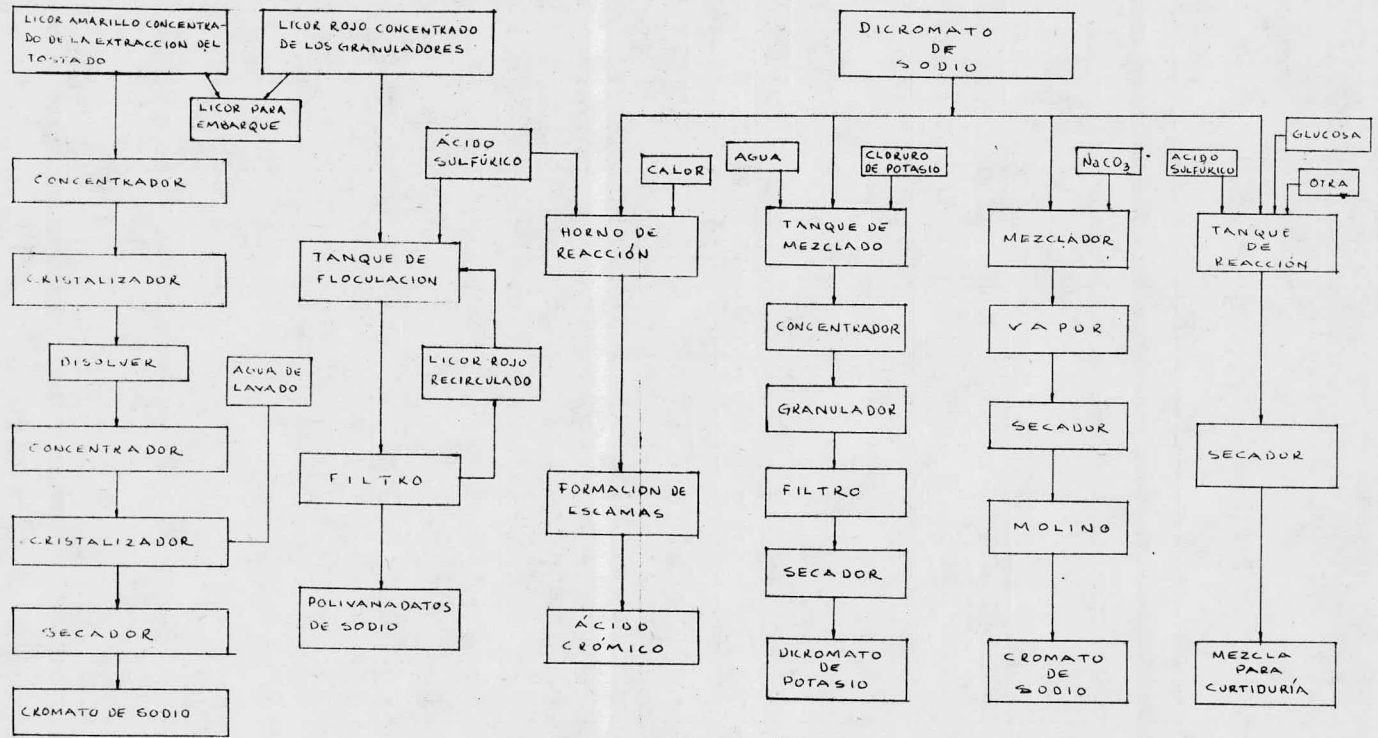


Figura 6.b Diagrama de flujo de procesos usados por algunas plantas productoras de cromatos en la elaboración de cromato de sodio y otros productos.

ducido para preparar ácido crómico ( $\text{CrO}_3$ ). El bicromato de sodio se mezcla con ácido sulfúrico ( $66^\circ\text{Bé}$ ) en hornos de cubilote. La mezcla se agita y calienta para formar una mezcla de reacción fundida. El trióxido de cromo más pesado se colecta en el fondo del horno y el sulfato ácido de sodio flota. En cuanto se completa la reacción, se destapa el fondo del horno y se permite que el trióxido de cromo fundido fluya sobre rodillos enfriados con agua, sobre los cuales se producen las hojuelas de ácido crómico. Inmediatamente se pone en cilindros de acero.

#### --Cromato de sodio.

Puede ser cristalizado del licor amarillo libre de alúmina o puede ser producido mezclando proporciones adecuadas de bicromato de sodio seco y carbonato de sodio y calentando esta mezcla. La pasta resultante se seca al aire, se muele y empaqueta.

#### --Bicromato de potasio.

Se produce por la reacción del licor madre de bicromato de sodio con cloruro de potasio. La cristalización del bicromato de potasio se realiza en grandes tanques o en evaporadores. Los cristales se centrifugan, lavan, secan y empaquetan.

#### --Compuestos de cortiduría.

Algunas plantas se ocupan de la producción de mezclas que se conocen como compuestos de cortiduría para "un baño". El ingrediente de estas mezclas es el sulfato de cromo básico,  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ , el cual es producido por reducción de la mezcla de bicromato de sodio y ácido sulfúrico con glucosa en tanques forrados con plomo. La reacción es muy vigorosa y debe completarse suavemente. A la mezcla se le añaden otros constituyentes y la solución resultante se seca. Este compuesto verde, finamente dividido, se empaqueta y vende bajo diferentes nombres tradicionales.

## VI.2. EL CROMO EN EL AIRE.

Ya se mencionó en forma general cuales son las fuentes de contaminación por compuestos de cromo y se puede agregar que toda fuente emisora de cromo contamina no solo una parte de un ecosistema, sino que en última instancia contaminará tarde o temprano el agua, aire y suelo y a los organismos que habitan esos medios.

En cuanto a la contaminación del aire por emisiones de compuestos de cromo, mencionaré como fuentes principales y directas a la industria productora de cromatos y a las factorías que se ocupan de los recubrimientos metálicos.

Un gran porcentaje del ácido crómico que se consume se usa para recubrimientos. El recubrimiento puede ser puramente decorativo o un recubrimiento "duro". Las burbujas de hidrógeno que escapan de la solución electrolítica arrastran con ellas un aerosol de ácido crómico.

Los problemas de contaminación por cromo en cualesquiera de sus estados de valencia se circunscriben a las áreas ocupadas por industrias que usan compuestos de cromo y a las zonas de influencia de esas industrias.

En un estudio de Manchle y Gregorius se reportan los datos que se muestran en la tabla 6.1 para cuatro plantas de cromatos en los E.U. y muestran la concentración de cromatos en el aire para diferentes sitios de las plantas.

Gafafer y otros reportaron un estudio en el cual se midió el contenido de polvo en el aire en seis plantas productoras de cromatos. Los datos muestran que los polvos de cromo trivalente son emitidos por minerales secos al principio del proceso y después que la cromita se oxida a cromato, se emiten polvos de cromatos a lo largo del proceso. El contenido promedio de polvos dentro de las seis plantas fué de  $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de cromo(VI).



Tabla 6.1. Concentración de Cromatos en el Aire por Localidades en Plantas Productoras de Cromatos en los E.U.

Tipo de Localidad	Concentración de Cromato, $\text{mg}/\text{m}^3$			
	Planta 1	Planta 2	Planta 3	Planta 4
Hornos y molinos	0.06-1.00	0.30-2.80	0.80-4.60	0.01-1.40
Secadores	0.20	0.04	0.34	0.25
Embasado	0.02-1.00	-----	-----	5.00-21.0
Aire general	0.02-1.00	-----	0.04	0.003
Concentradores	0.02-0.20	0.02	2.17	0.28-1.30
Granuladores	0.03-0.57	0.01-0.73	-----	0.12-0.14

En la tabla 6.2 se presentan los datos sobre la exposición media al cromo para trabajadores en plantas productoras de cromatos,

En algunas áreas se instaló equipo para sacar el polvo y en la salida de tal equipo las muestras de aire contenían hasta  $148,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de cromato. De estos datos se puede concluir que las plantas productoras de cromatos pueden ser una fuente de -- contaminación del aire,

#### VI.2.A. DISMINUCION DE LAS EMISIONES.

La contaminación del aire con cromo generalmente ocurre emisiones de partículas las cuales pueden ser controladas con el equipo usual para polvos tal como filtros de bolsas, precipitadores y torres lavadoras de gases. Las emisiones de cromo no -- presentan problemas peculiares de control excepto cuando el cromo es emitido como aerosol (v.gr. nieblas y rocios de ácido cromoico).

Algunas factorías de recubrimientos con cromo han instalado extractores de aspas en las campanas de los ductos para romper las burbujas en los gases de salida. La mayoría de los sistemas de descarga usan tapas o capuchas ranuradas para capturar -- las nieblas formadas. El dispositivo más usado para eliminar --

los contaminantes del aire en los gases de descarga en las factorías para recubrimientos duros de cromo es el colector humedo. Como el agua de la torre lavadora se llega a contaminar con ácido crómico, es necesario usar eliminadores de niebla eficientes para evitar que la niebla sea descargada a la atmósfera.

Los problemas de niebla de un tanque para recubrimientos decorativos, con problemas menores, pueden ser sustancialmente eliminados añadiendo un agente superficial activo adecuado a las soluciones recubridoras.

El agente reduce la tensión superficial con lo cual se reduce el tamaño de las burbujas de hidrógeno que se desprenden de la solución.

#### VI.2.B. PRINCIPIOS DEL TRATAMIENTO DE LAS EMISIONES DE CROMO -- COMO PARTICULAS.

Ya se mencionó anteriormente que las emisiones de partículas de los compuestos de cromo se controlan con el equipo convencional para polvos y no presentan problemas peculiares, excepto cuando las emisiones son en forma de aerosoles. Por lo anterior, y debido a que no se dispone de datos de campo de un problema específico para poder diseñar o seleccionar el equipo de control de las emisiones, presentaré en forma general la información básica para la solución de un problema particular.

#### VI.2.C. DISTRIBUCION DE TAMAÑO.

Las partículas varían en forma, desde esférica, si se forman por condensación y luego solidifican, a completamente irregular. Las partículas esféricas pueden crecer en tamaño por coagulación y llegar a ser de forma irregular. Los polvos, por ejemplo, constan de partículas de forma irregular mientras que las cenizas de las plantas de energía que queman carbón pueden a menudo estar formadas por partículas aproximadamente esféricas. La forma y especialmente la distribución de tamaño de las

partículas son parámetros importantes puesto que la técnica específica de limpieza depende del tamaño de las partículas que serán removidas.

Tabla 6.2. Exposición media al cromo para trabajadores en plantas productoras de cromatos.

Grupos Ocupacionales	Exposición al cromo.	
	Cr total ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{CrO}_3$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Procesadores de cromita	420	10
Manejadores de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$	210	10
Operadores en locales de molinos	160	30
Mezcladores (mineral)	770	20
Mezcladores (residuo)	390	130
Operadores de hornos	210	90
Operadores de gruas	260	130
Operadores de extracción	190	120
Operadores de lodos	50	50
Operadores de secadores de residuo	160	60
Manejadores de residuos de molinos	390	50
Operadores para recuperación de alúmina	130	50
Operadores de evaporadores	30	20
Operadores de tratamiento químico	120	50
Operadores para recuperación de sulfato	280	110
Operadores en la concentración de licor	60	40
Operadores de centrifugas	200	130
Operadores de secado y empaçado de $\text{Na}_2\text{CO}_3$	110	100
Embarcadores	160	20
Preparadores y envasadores de ácido crómico	30	20

La figura 6.c presenta la distribución de tamaño para una muestra típica. La figura 6.d indica otra manera de presentar -

esta información, en la cual se grafica el log del tamaño de la partícula como una función de la frecuencia. Se se usa el log - del radio, la curva se aproxima a una distribución gaussiana. - Esta distribución se presenta graficada en la fig. 6.e. sobre - una escala logarítmica de probabilidad. La línea recta resul-- tante indica que la distribución de tamaño es una función loga- rítmica normal y ésto es característico de muchas distribucio-- nes de tamaño de partículas.

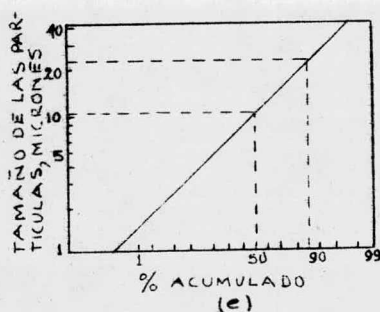
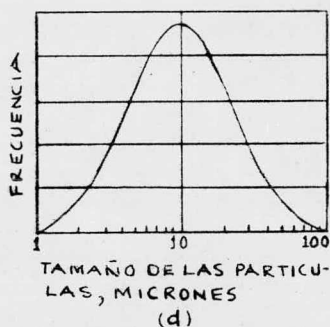
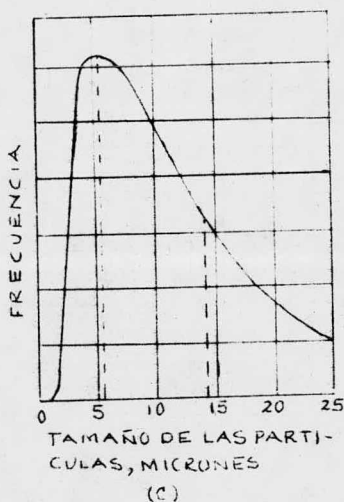


Fig. 6(c) Distribución del tamaño de las partículas. (d) Distri-  
bución del tamaño sobre una escala logarítmica. (e) Gráfica de  
la probabilidad logarítmica del tamaño de las partículas.

#### VI.2.D MECANISMOS DE SEPARACION.

Las partículas se eliminan del aire en forma natural por asentamiento o sedimentación. Para partículas esféricas en caída libre, la velocidad terminal está dada por la ley de Stokes

$$v = \frac{2(\rho_{\text{part}} - \rho_{\infty})R^2g}{9\mu}$$

donde: R es el radio de la partícula  
 $\mu$  es la viscosidad del medio, en nuestro caso el aire.  
 $\rho_{\text{part}}$  es la densidad de la partícula.  
 $\rho_{\infty}$  es la densidad del medio.  
g es la aceleración debida a la gravedad.

La ley de Stokes se cumple a número de Reynolds cerca de 1. Una expresión más general para la velocidad terminal de partículas esféricas está dada por

$$v = \frac{2(\rho_{\text{part}} - \rho_{\infty})Dg v}{C_a A_p R_e \mu}$$

donde: v es el volumen de la partícula.  
D es el diámetro de la partícula.  
 $A_p$  es el área frontal de la partícula.  
 $R_e$  es el número de Reynolds,  $VD\rho_{\infty}/\mu$ .  
 $C_a$  es el coeficiente de arrastre.

El coeficiente de arrastre es una función del  $R_e$ . Para  $R_e$  se puede usar  $C_a = 24/R_e$ ; para  $3 < R_e < 400$ ,  $C_a = 24/R_e + 4/(R_e)^{1/3}$  y para  $1,000 < R_e < 2 \times 10^5$ ,  $C_a = 0.44$  y es independiente del número de Reynolds. Se puede interpolar para cubrir los valores intermedios de estas expresiones.

La ley de Stokes se mantiene al 5% en el aire para partículas de densidad unitaria con un diámetro de 29 micrones y disminuye progresivamente en exactitud conforme crece el diámetro. - Cuando el diámetro de la partícula se aproxima al valor de la trayectoria libre media de las moléculas del aire, entonces de-

be aplicarse una corrección debido a que las moléculas se deslizan a través del aire. Este factor llamado corrección de --- Cunningham, está dada por

$$C = 1 + \frac{\lambda}{R} 1.26 + 0.4 \exp \left( \frac{1.1 R}{\lambda} \right)$$

donde  $\lambda$  es la trayectoria libre media de la partícula y es una función de la presión. A 20°C y 1 atm,  $\lambda = 0.65 \times 10^{-5}$  cm. Puesto que la velocidad de asentamiento depende de la densidad, puede hacerse una corrección para otras densidades.

La mayoría de las partículas no son esféricas y ésto debe considerarse. Una corrección muy gruesa consiste en usar una velocidad que sea 2/3 de la velocidad calculada para una partícula esférica.

Para partículas que no son esféricas se usan las siguientes definiciones:

Radio de Stokes ( $R_s$ ) es el radio de una esfera con la misma velocidad y densidad del material que forma a las partículas no esféricas.

Tamaño aerodinámico equivalente, radio o diámetro:  $D_e$  es el diámetro de una esfera con la misma velocidad terminal pero de una densidad de 1 g/cm<sup>3</sup>.

Las partículas no esféricas pueden así ser clasificadas si se puede determinar su forma y tamaño.

El movimiento Browniano ocurre cuando el tamaño de la partícula es tan pequeño que las **colisiones** con las moléculas individuales del gas imparten un cambio en la velocidad de las partículas. Las partículas menores de 1  $\mu$  presentarán algún movimiento Browniano en su velocidad de asentamiento. Debajo de --- 0.25  $\mu$ , a una atm y 20°C, predominará el movimiento Browniano.

Las partículas en una nube de aerosol pueden ser afectadas por la interacción con otros cuerpos y pueden moverse más rápido que las partículas individuales.

### Coagulación

Cuando las partículas de un aerosol hacen contacto y coalescen o se adhieren, el proceso recibe el nombre de coagulación. La teoría indica que la ecuación básica para la coagulación térmica, en la que se asume que en cada colisión las partículas se adhieren, está dada por

$$\frac{dn}{dt} = -kn^2$$

considerando que en un aerosol con  $n$  partículas por  $\text{cm}^3$ , la probabilidad de colisión entre dos de ellas es proporcional a  $n^2$ . La relación de cambio en la concentración de partículas es entonces  $-kn^2$ . Resolviendo esta ecuación diferencial tenemos:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = kt \quad \text{o} \quad n = \frac{n_0}{1 + kn_0 t}$$

donde  $n$  es la concentración inicial de partículas en  $\text{part}/\text{cm}^3$ . La constante  $k$  puede deducirse de la teoría pero puede también determinarse empíricamente para una distribución particular y tipo de partícula.

La coagulación gravitacional, importante en algunas situaciones de contaminación, ocurre cuando las partículas de diferente tamaño y velocidad, chocan bajo la acción del campo gravitacional. Esta forma de coagulación es especialmente importante en la formación de la lluvia y es también el mecanismo para limpiar aerosoles del aire por el uso de aspersores en una torre lavadora.

### VI.3. TECNOLOGIA PARA LA SEPARACION DE PARTICULAS.

La selección del equipo de recolección de partículas para

un fin específico depende de varios factores: propiedades del material, tal como tamaño de las partículas, y propiedades físicas y químicas; concentración y volumen de las partículas a ser manejadas; la temperatura y humedad del medio gaseoso; y lo más importante, la eficiencia de recolección requerida.

Existen seis tipos de recolectores:

1. Cámaras de asentamiento gravitacional.
2. Separadores centrífugos.
3. Torres lavadoras.
4. Filtros.
5. Precipitadores electrostáticos.
6. Aglomeradores ultrasónicos.

El último dispositivo se usa para aglomerar partículas de modo que puedan ser recolectadas con otro dispositivo.

El mecanismo por el cual se recolectarán las partículas dependerá de su tamaño y velocidad.

#### VI.3.A. CAMARAS DE SEDIMENTACION GRAVITACIONAL.

Las cámaras de asentamiento gravitacional se usan para separar únicamente partículas grandes mayores de  $50\mu$ . La caída de presión es menor de 1 pulg de agua, pero la eficiencia es baja para partículas menores de  $50\mu$ . Si se asume que se cumple la ley de Stokes, lo que es cuestionable para partículas mayores de este tamaño, se puede determinar una fórmula para el diámetro mínimo de una partícula recolectada a 100% de eficiencia teórica en una cámara de longitud L. La geometría se muestra en la fig. 6.f.

Haciendo un balance entre la velocidad de asentamiento y la velocidad de la corriente portadora de las partículas, tenemos



$$\frac{V_s}{h} = \frac{U}{L}$$

$$y \quad V_s = \frac{2}{9} \left[ \frac{(\rho_{\text{part}} - \rho_{\infty}) g R^2}{\mu} \right]$$

$$\text{asi que } R = \frac{D}{2} = \left[ \frac{9}{2} \frac{V_s \mu}{g(\rho_{\text{part}} - \rho_{\infty})} \right]^{1/2}$$

$$y \quad D = \left[ \frac{18 U h \mu}{L g (\rho_{\text{part}} - \rho_{\infty})} \right]^{1/2}$$

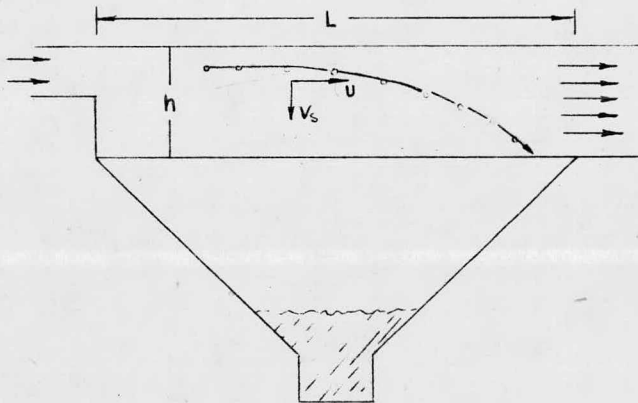


Fig. 6.f. Una cámara de asentamiento.

### VI.3.B. SEPARADORES CENTRIFUGOS.

La figura 6.g. muestra un ciclón simple. La acción centrífuga arroja las partículas más pesadas hacia los lados del ciclón donde pueden resbalar hacia un colector. El ciclón opera con dos vórtices como se observa en la figura. La ventaja de un ciclón, que es el colector de polvo más comunmente usado, radica en el alto factor de separación dado como relación de la velocidad radial en el ciclón a la velocidad de Stokes en una cámara de asentamiento simple. Tenemos

$$V_S = \frac{D^2 g}{18}$$

y para la velocidad radial

$$V_R = \frac{D^2 V_T^2}{18 R}$$

donde  $V_T$  es la velocidad tangencial. Entonces

$$S = \frac{V_R}{V_S} = \frac{V_T^2}{Rg}$$

Para parámetros típicos de  $R = 6$  pulg y  $V_T = 50$  pies/seg - tenemos un factor de separación dado por

$$S = \frac{V_R}{V_S} = \frac{2\ 500}{(0.5 \times 32)} = 155$$

En la práctica  $S$  varía de 5, ciclones de gran diámetro y baja resistencia, a 2 500, para pequeños diámetros y altas resistencias.

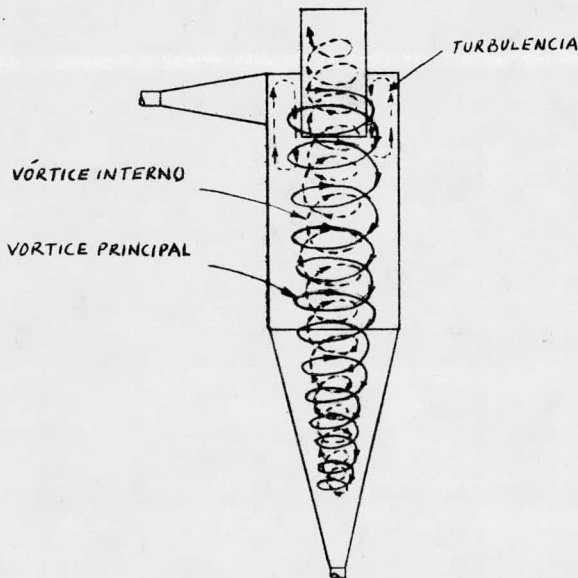


Fig. 6.g. Un ciclón típico.

Un factor de separación grande requiere velocidades tangenciales elevadas y diámetros pequeños que ocasionan una gran caída de presión.

El parámetro importante desde el punto de vista económico en un ciclón es la caída de presión, la cual se calcula con

$$P = \frac{K Q^2 P^{\frac{1}{2}} G}{T}$$

donde:

P está dado en pulgadas de agua

Q " " en pies<sup>3</sup>/min

" " en lb/pies<sup>3</sup>

T " " en °R

y K es una función del diámetro del ciclón y está anotado en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Valores de la variable de diseño K.

Diámetro del ciclón pulgadas	29	16	8.1	4.4
K	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>

### VI.3.8. COLECTORES HUMEDOS (SCRUBBERS).

Los colectores húmedos presentan una gran variedad de formas e incluyen:

1. Torres de aspersion sin camas
2. Lavadores ciclónicos
3. Lavadores venturi
4. Torres empacadas o lavadores de cama flotante

Los últimos se usan a menudo en combinación para remover -

partículas y gases. El principio de las torres lavadoras es eliminar las partículas o gas por absorción de material dentro de las gotas del líquido directamente por contacto.

El mecanismo de contacto puede ser por choque o por asentamiento gravitacional.

Después de que un ciclón simple ha eliminado las partículas mayores, se puede usar una torre lavadora para eliminar las partículas en un rango de  $0.2$  a  $10\mu$ . La ventaja de este equipo es que se puede eliminar simultáneamente partículas y gases; tiene una alta eficiencia para partículas pequeñas y no hay reentrada de partículas. La eliminación de las partículas del aire puede ocasionar un problema adicional de contaminación de agua. Pueden ser necesarias lagunas de sedimentación o equipo de centrifugación para eliminar el material del líquido.

#### VI.3.C.a. TORRES DE ASPERSION Y LAVADORES CICLONICOS.

En su forma más simple, una torre de aspersion consta de una cortina de gotas de agua que caen dentro de la torre y un flujo a contracorriente del gas sucio. La aspersion a alta presión produce pequeñas gotas con mayor área superficial por masa de agua usada. Es conveniente para eliminar partículas en un rango de  $1-2\mu$ .

En los lavadores ciclónicos el gas se hace girar tangencialmente como en un ciclón seco. Los aspersores de agua se distribuyen de diferentes maneras dentro del ciclón; de la pared hacia el centro y de arriba hacia abajo. Las fuerzas de impacto y centrífuga lavan el gas.

El ciclón húmedo tiene una eficiencia más alta que el ciclón seco o convencional; sin embargo es más difícil remover los lodos que se forman, que remover las partículas secas. En la fig. 6.h. se muestra un diseño particular para una torre la-

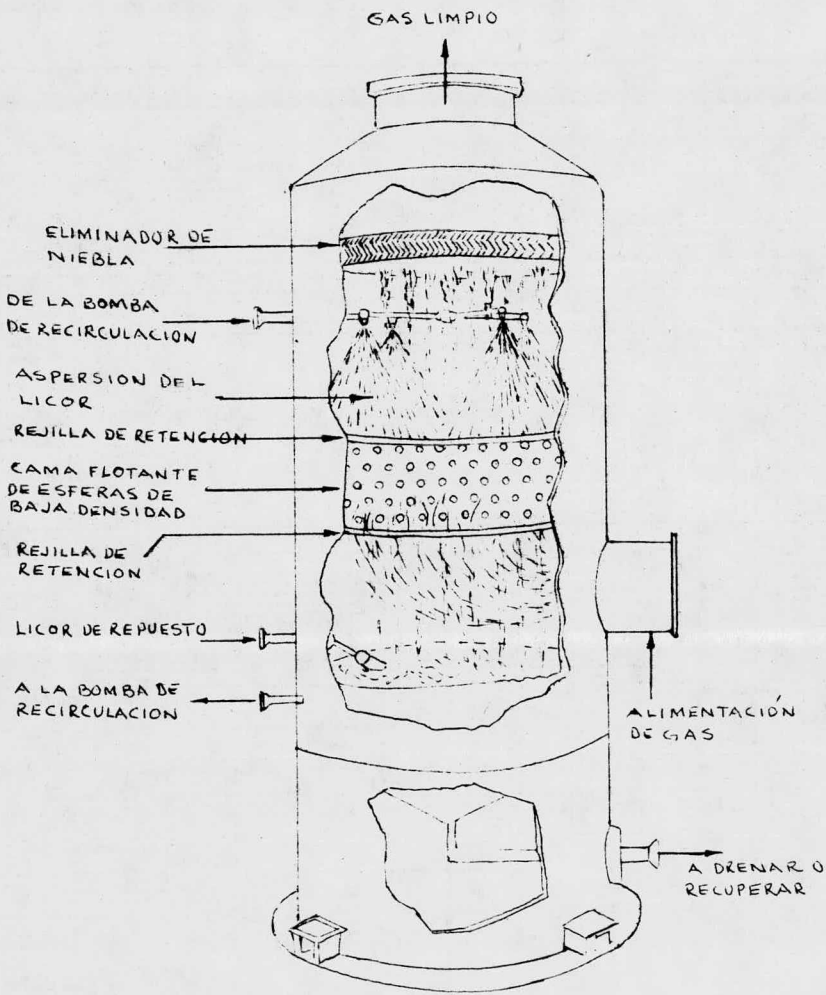


Fig. 6.h. Torre lavadora con cama flotante ( UOP Air Correction Division)

vadora de cama flotante. En este caso el líquido, a la vez que se distribuye por aspersión, se hace gotear al fluir a través de una cama de esferas inertes para promover el contacto entre el líquido y la corriente de gas.

#### VI.3.G.b. LAVADORES VENTURI.

La fig. 6.i. muestra un lavador venturi en el cual el agua se inyecta corriente arriba de la garganta del venturi. La cortina de agua es rota por la corriente de gas en gotas que limpian el gas.

El impacto es el mecanismo principal de recolección; consecuentemente, a medida que el gas pasa más rápidamente a través del venturi, la eficiencia es más alta. La desventaja de este equipo es la gran caída de presión y la ventaja es la eficiencia elevada para partículas pequeñas.

Debido a la caída de presión alta, los costos de energía son elevados, pero algunas situaciones de contaminación severas pueden requerir de este tipo de colector que tiene una eficiencia arriba de 90% para aerosoles de tamaño submicrónico.

#### VI.3.D. FILTROS.

Los filtros se usan en una amplia variedad de materiales y formas para separar las partículas de una corriente gaseosa. Puesto que en los filtros se produce una caída de presión creciente a medida que el material se deposita, se requiere de algún medio para retirar periódicamente los sólidos. En efecto, la desventaja de filtrar es la gran caída de presión y la oclusión del filtro.

Las ventajas son la gran eficiencia, incluso para partículas muy pequeñas, costos de material y operación bajos y la capacidad para manejar un amplio rango de condiciones de operación.

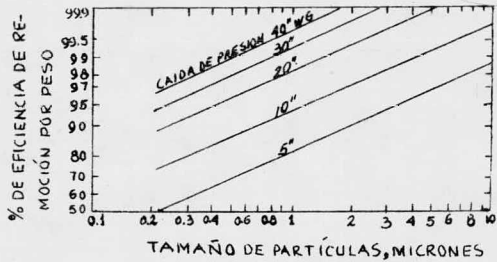
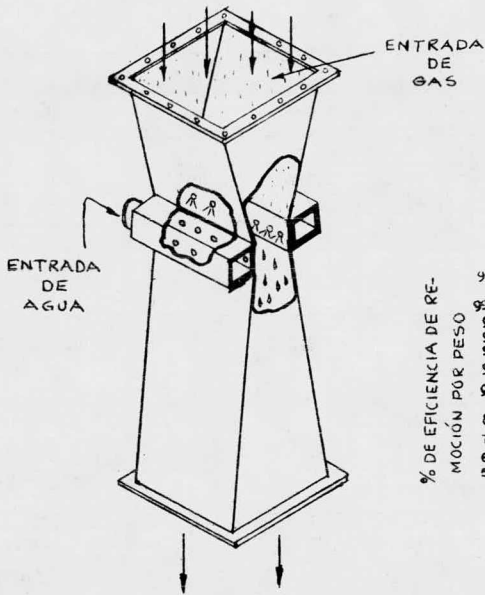


Fig. 6.i. Diseño de una garganta de venturi con alimentación a chorro de líquido. (Am. Ind. Hyg. Assoc., "Air Pollution - Manual, pt. 2, Control Equipment.")

Fig. 6.i'. Relación entre la eficiencia de recolección y el tamaño de partícula en los venturís húmedos. (Ibid)

La fig. 6.j. muestra una caja para bolsas con un mecanismo sacudidor que elimina el polvo recolectado. Aquí el aire contaminado fluye de dentro hacia afuera de las bolsas. En la fig. - 6.k. se muestra otro sistema con el aire fluyendo igualmente de dentro hacia afuera. Aquí, sin embargo, un anillo de descarga - recorre la bolsa para retirar continuamente el material colectado. El tipo de tela usada como filtro dependerá del problema - particular a tratar.

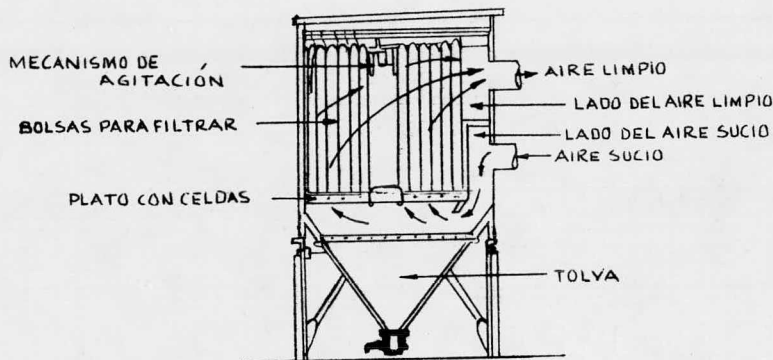


Fig. 6.j. Caja de un solo compartimento para filtros de bolsas. La limpieza mecánica es aplicada intermitentemente. (Ibid)

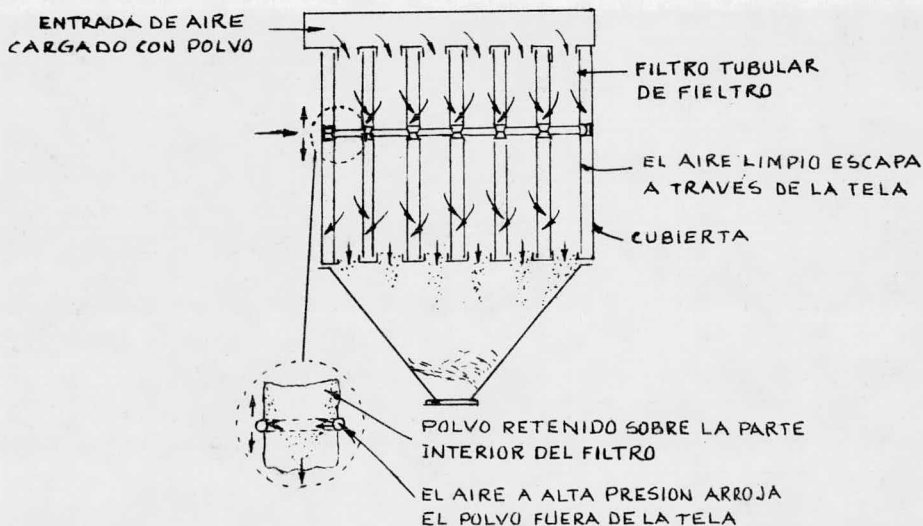


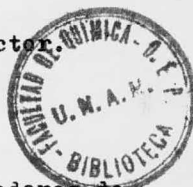
Fig. 6.k. Anillo limpiador (Ibid).



### VI.3.E. PRECIPITADORES ELECTROSTATICOS.

Los precipitadores electrostáticos se usan para manejar -- grandes volúmenes de gases que contengan aerosoles. Tienen la -- ventaja de que la caída de presión es muy baja, del orden de 1 -- pulg. de agua; eficiencia elevada para partículas pequeñas; la -- capacidad para manejar al mismo tiempo gases y nieblas; y la re -- lativa facilidad para eliminar las partículas recolectadas. Los -- cuatro pasos del proceso son:

1. Cargar la partícula.
2. Viaje de la partícula al colector.
3. Neutralización de la carga en el colector.
4. Eliminación de la partícula removida.



### VI.3.F. ELIMINADORES DE NIEBLA Y FILTROS IRRIGADOS.

Tipos de Diseño: a) Filtros Irrigados; b) Eliminadores de -- Niebla, que pueden ser: de fibra húmeda, tipo Brink, de malla -- de alambre, de deflectores de impacto, de tablillas, y de cama -- empacada.

Principios de Operación: Impacto o choque. En el caso del -- eliminador de niebla Brink, el mecanismo predominante es la di -- fusión Browniana.

Caída de Presión Requerida: 0.5 a 15 pulg. de agua.

Flujo de Líquido: de 30 a 38 lts. por  $28.32 \text{ m}^3$  de gas, pa -- ra filtros húmedos irrigados.

Eficiencia: Filtros húmedos irrigados, 90 a 99% sobre pol -- vo de  $\text{TiO}_2$  y sobre niebla de ácido; eliminador de niebla Brink, -- (baja velocidad), 99% sobre nieblas de ácido de 3 o más peque -- ñas y 90 a 96% para el de alta velocidad sobre nieblas de 3 o -- más pequeñas; eliminador de niebla de malla de alambre, 90 a -- 99% sobre niebla de ácido; eliminador de deflectores, 85 a 90% -- sobre partículas de 16 a 200 mallas, 95% sobre 40 o mayores; --

eliminador de tablillas, 99% sobre partículas de 11  $\mu$ o mayores.

Aplicaciones: Eliminación de nieblas de ácido, operaciones de apagado del coke o nieblas de aceite.

El principal mecanismo para la separación y eliminación de partículas de polvo y nieblas de un gas es el impacto o choque. En el caso de los eliminadores de niebla de fibra húmeda, además del impacto, interviene el mecanismo de difusión Browniana. En este caso, la eficiencia de separación se incrementa a medida que decrece la velocidad del gas, pues se alcanza un mayor tiempo de retención en la cama del filtro. Este mecanismo ayuda en la recolección de partículas de 3  $\mu$  y más pequeñas.

La difusión Browniana es el mecanismo principal en la eliminación de nieblas (partículas submicrónicas) en camas de fibras que tienen grandes áreas superficiales específicas y que operan a velocidades del gas de 2.44 a 15.24 cm/seg.

Para partículas mayores de  $3 \mu$  y velocidades mayores de 9.14 m/seg en camas de filtro grueso, el mecanismo de recolección dominante es el impacto. La eficiencia de recolección para el mecanismo de choque, crece con el aumento de la velocidad del gas.

Los filtros húmedos irrigados recogen el polvo y la niebla por intercepción de las partículas con los filamentos individuales dentro del filtro. En estos filtros se puede separar a la vez partículas y gases contaminantes.

### VI.3.F.a. Filtros Húmedos.

Un filtro húmedo consta de una cámara de rocío con un filtro de cojines de fibra de vidrio, mallas de alambre entretejidas u otro material fibroso. Se pueden arreglar dos o más etapas filtrantes en serie, dependiendo de las características del

gas y la eficiencia de separación requerida.

El polvo se recolecta sobre los filtros acojinados y se usa rocío para separarlo de ellos (fig. 6.1.). Los cojines tienen aproximadamente de 7.62 a 20.32 cm de espesor y  $129 \text{ cm}^2$  de superficie. Las velocidades del gas van de 0.914 a 1.524 m/seg, y el flujo de líquido requerido va de 30.28 a 37.85 lts. por  $28.32 \text{ m}^3$  de gas. La caída de presión (0.51 a 7.62 cm de agua por 10.16 cm de profundidad de la cama) es una función del flujo del gas, del flujo del licor y el tipo de filtro.

El licor puede ser recirculado, pero el uso de boquillas de aspersión restringe la concentración de sólidos permisibles. La etapa final puede ser una cama seca de fibras de diámetro pequeño. Algunas veces se usa una placa de choque húmeda antes de la primera etapa filtrante para reducir la carga de polvo.

Los cojines filtrantes pueden ser de fibras gruesas, fibras finas de lana de vidrio o mallas de alambre. Las fibras gruesas no son eficientes para la separación de polvos finos, mientras que las fibras finas de lana de vidrio son eficientes, pero su utilidad es limitada debido al aflojamiento del tejido cuando se humedecen.

### VI.3.F.b. Eliminadores de Niebla Brink.

La fig. 6.n. muestra un eliminador de niebla Brink de baja velocidad y alta eficiencia (1.524 a 9.144 m/min). La construcción es simple puesto que sólo son camas empacadas de fibras contenidas entre dos pantallas concéntricas. Las partículas más grandes se recogen por impacto e intercepción directa y las partículas más pequeñas se recogen por difusión browniana. Las partículas de la niebla coalescen para formar una fina capa de líquido que humedece las fibras.

El líquido sobre las fibras se mueve horizontalmente a tra

ves de la cama debido al arrastre de los gases. Después se mueve hacia abajo (debido a la fuerza gravitacional), alrededor de la pantalla más interna hacia el fondo del elemento y a través de un sello de líquido dentro del depósito.

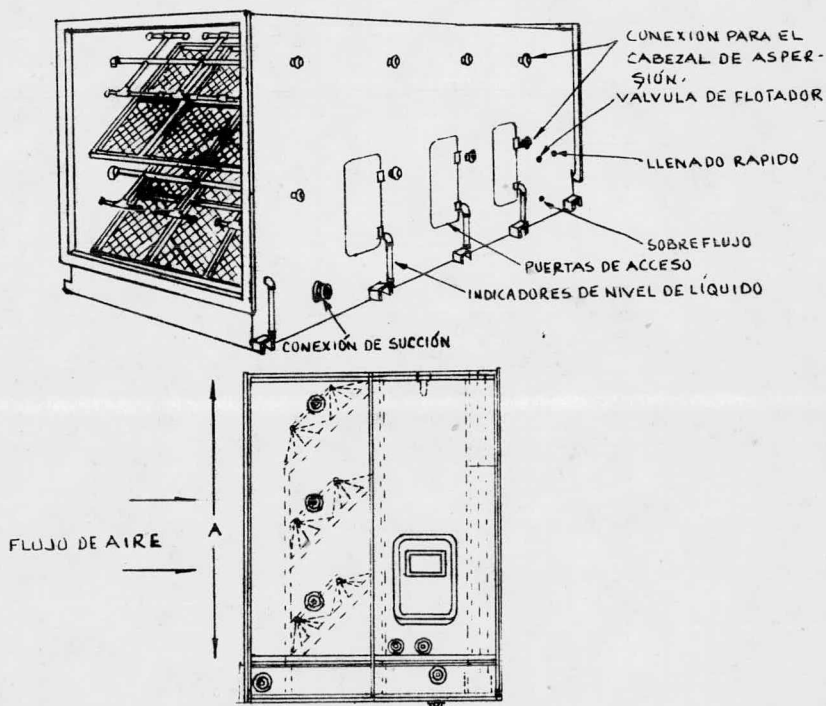


Fig. 6.1. Filtro húmedo irrigado.

La fig. 6.ñ. muestra un elemento filtrante de alta velocidad (914.4 a 2 743.2 cm/min) y un montaje múltiple de él. El patrón de flujo líquido es similar al del elemento filtrante de baja velocidad. El elemento de alta velocidad es una cama plana en lugar del diseño cilíndrico. El espesor de la cama se puede

variar cambiando el marco. El gas pasa a través de la cama dentro de una cámara semicircular sellada más allá de la cama y sale por la parte superior.

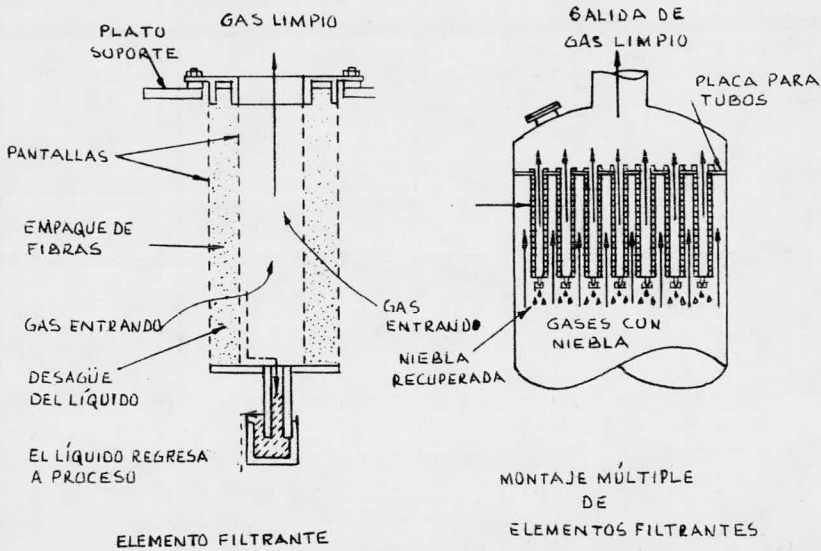


Fig. 6.n. Eliminador de niebla Brink de baja velocidad.

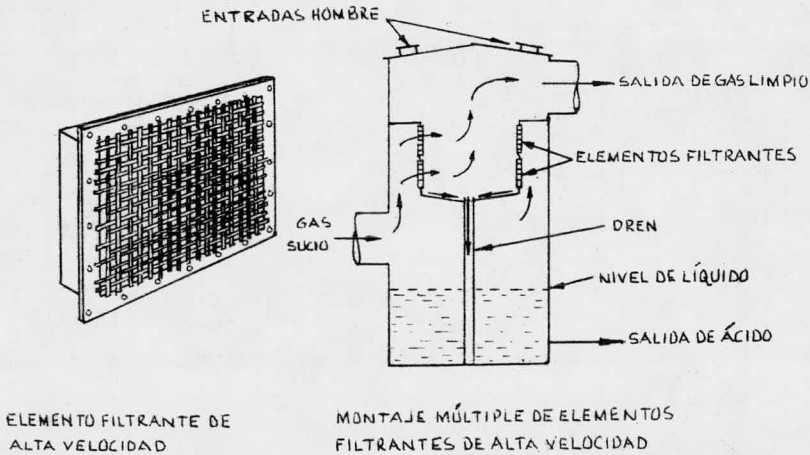


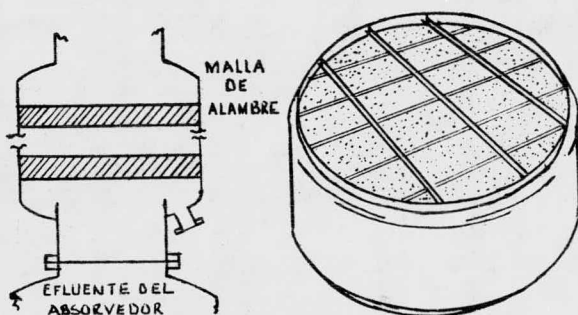
Fig. 6.ñ. Eliminador de niebla de alta velocidad.

Se han reportado eficiencias de 92% en partículas de 3 y - más pequeñas con una caída de presión de 7.62 a 8.64 cm de agua cuando no se estaba produciendo oleum. La eficiencia cayó hasta 39% cuando la producción de oleum estaba al máximo. Se obtuvieron eficiencias hasta de 96% para una caída de presión de 19 a 20.32 cm de agua, sobre partículas de  $3\mu$  o más pequeñas.

### VI.3.F.c. Eliminadores de Niebla de Mallas de Alambre.

El eliminador de niebla de malla de alambre (fig. 6.o.) se construye de alambre entretejido formando un cojín o petate, - con un espesor generalmente de 10 a 15 cm. El mecanismo principal de recolección es el impacto. Las partículas de niebla o gotitas golpean y se adhieren a los alambres. Conforme se juntan más partículas o gotitas, crecen en tamaño y peso hasta que se desprenden y caen.

Existen eliminadores de niebla en diferentes materiales de construcción, principalmente acero al carbón, aceros inoxidable, polietileno, polipropileno y teflón.



ARREGLO DE UN ELIMINADOR DE NIEBLA SOBRE UN RECIPIENTE ABSORVEDOR EN UNA PLANTA DE ÁCIDO.

DEMISTER DE UNA PIEZA

Fig. 6.o. Eliminador de niebla de malla de alambre.

#### VI.3.3.d. Placas de Impacto y Eliminadores de niebla Tipo Rejilla.

Existen dispositivos sencillos normalmente usados para eliminar partículas grandes y líquido. Las placas de choque se usan generalmente como separadores de entrada o primarios, los cuales se disponen de manera que el gas tome un camino en zigzag. Las partículas de polvo golpean sobre las placas y se recolectan. Generalmente se usan aspersores para eliminar el polvo y mantener limpias las placas. El lavado o aspersión puede ser continuo o intermitente.

La figura 6.p. muestra algunos eliminadores de niebla usados comunmente. La velocidad del gas a través del eliminador de niebla, cuando se usa como recolector de polvos, puede variar de 4.75 a 12.19 m/seg; mientras que cuando se usa como separador primario, la velocidad no puede exceder de 3.352 m/seg.

#### VI.3.3.e. Eliminador de Niebla de Cama Empacada.

Las camas empacadas se usan como paso final en la limpieza de un gas. Los empaques son variados y la velocidad del gas se limita a un máximo de 3 m/seg. Este tipo de eliminador de niebla no es adecuado para la recolección de polvos ya que hay problemas de taponamiento.

### VI.4. EL CROMO EN EL AGUA.

#### VI.4.A. Fuentes emisoras (Contaminantes)

Como ya se mencionó, los compuestos de cromo se añaden al agua de enfriamiento, para anodizado aluminico y en otras operaciones de limpieza de metales, recubrimientos y electrorecubrimientos. En la industria de recubrimientos metálicos, los productores de partes automotrices son los más grandes productores de partes metálicas cubiertas de cromo (cromadas).

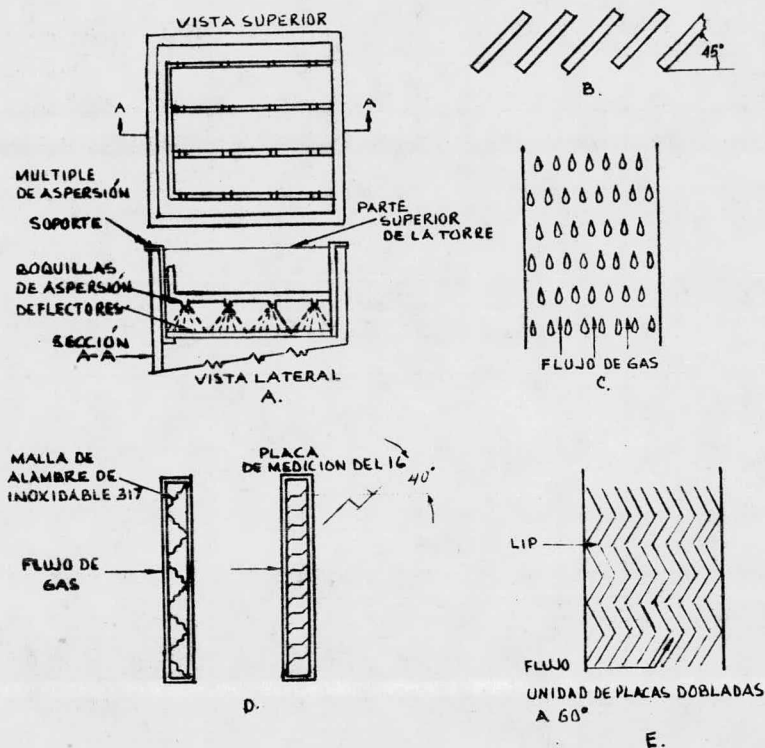


Fig. 6.p. Eliminadores de niebla.- A. Arreglo de Placas y Aspersores; B. placas de eliminador de niebla; C. Deflectores de un eliminador de niebla alineado con la corriente; D. Pantalla y eliminador de niebla; E. Deflector.

Frecuentemente, la mayor fuente del cromo contaminante es el ácido crómico usado en las operaciones de recubrimientos metálicos. La tabla 6.4. es una recopilación de fuentes típicas y concentraciones de cromatos en aguas de desecho.

El cromo en los desechos industriales se encuentra predominantemente en la forma hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ), en los iones cromato ( $\text{CrO}_4^{=}$ ) y dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ ). El tratamiento del cromo hexava-



lente generalmente implica la reducción a la forma trivalente - ( $\text{Cr}^{+3}$ ) antes de la remoción del cromo del desecho industrial. - así que el cromo trivalente en los desechos industriales puede deberse a un paso del tratamiento en sí mismo, que es la reducción química del cromo hexavalente. Las industrias que emplean cromo trivalente en forma directa en sus procesos de manufactura, incluyen a la industria del vidrio, cerámica, fotografía, - de teñiduría y de textiles.

Tabla 6.4. Fuentes y concentraciones típicas de  $\text{Cr}^{+6}$  en aguas - de desecho.

Fuente industrial	Promedio	Rango
Curtido de piel	40	
Preservado de madera		0.23-1.5
Agua de las torres de enfriamiento	31.4	
Agua de las torres de enfriamiento		8.00-10.7
Agua de las torres de enfriamiento		10.00-60.0
Enjuague de los baños para recubrimientos		1.00- 6.0
Baños de inmersión para recubrimientos		10,000-50,000
Baños de inmersión para recubrimientos		20,000-75,000
Baños de inmersión para recubrimientos		200-600
Baños de anodizado	173	
Baños de anodizado		15,000-52,000
Enjuague anodizante	49	
Enjuague anodizante		30-100
Recubrimientos	1,300	
Recubrimientos	600	
Recubrimientos		100,000-270,000
Recubrimientos		60-80
Recubrimientos	140	
Electrorecubrimientos	41	

Además de la forma hexavalente predominante, algunos pocos mg/l de cromo trivalente pueden encontrarse en los desechos de recubrimientos, incluso antes de la reducción química del  $\text{Cr}^{+6}$ .

#### VI.4.B. PRINCIPIOS DEL TRATAMIENTO DEL CROMO EN EL AGUA.

La reducción del cromo hexavalente de  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$  y la subsecuente precipitación del ion trivalente es el método de tratamiento más común, por lo que se describirá con algún detalle.

Para alcanzar las normas cada día más estrictas sobre emisiones, algunas industrias han optado por emplear el intercambio iónico para el tratamiento de los desechos de ácido crómico y cromatos. La recuperación por evaporación de los desechos con centrados de ácido crómico y cromatos han probado ser técnica y económicamente factibles.

El tratamiento químico de los desechos orgánicos o inorgánicos nocivos, para producir un desecho inocuo, puede utilizar el principio de óxido-reducción para detectar la presencia o ausencia de especies químicas indeseables. El sistema de detec---ción consiste en medir el potencial eléctrico del sistema químico con respecto a uno conocido de referencia antes y después del tratamiento, y manteniéndolo constante añadiendo un reactivo adecuado. El potencial eléctrico se mantiene a cierto valor que indica que la presencia de la especie indeseable es nula o ha sido destruida. La medida es un voltaje (fem) usualmente conocido como "potencial de óxido-reducción" (POR).

La fem obtenida para un sistema dado no tiene especificidad, es decir, no indica la presencia ni ausencia de un ion particular. Lo que la medida indica es la relación de actividad de las especies oxidantes presentes a la de las especies reductoras presentes. El electrodo de pH es un ejemplo de una medida que especifica la actividad de un ion particular, esto es, el hidrógeno ionizado en solución. El electrodo de POR, junto con

un electrodo de referencia desarrollan una fem dada por la Ecua  
ción de Nerst:

$$E_{\text{medido}} = E_0 + \frac{0.0591}{-n} \log \frac{\text{Ox.}}{\text{Red.}}$$

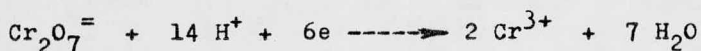
donde:  $E_0$  = una constante, depende del electrodo de referencia escogido y el potencial de reacción de media celda que esté siendo considerado.

$n$  = número de electrones en la reacción de óxido-reducción.

Ox.y Red. = Actividades de las especies oxidadas y reducidas, - respectivamente.

#### VI.4.C. REDUCCION DEL CROMO HEXAVALENTE.

La reducción, como la oxidación, está representada por la reacción en la cual el cromo hexavalente tóxico es reducido a - la forma trivalente, la cual se precipita como hidróxido y se - remueve como lodo. La reacción de media celda en la forma redu  
cida es:



Tiene un potencial de reducción de 1.33 volts con respecto al e  
lectrodo estándar de hidrógeno.

El tiempo de conversión de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  depende del pH, como se ilustra en la fig. 6.q. La mayor parte de la reducción se realiza a niveles de pH menores de 3.0, manteniendo el tiempo - de reacción arriba de 30 min, sin embargo, si hay capacidad dis  
ponible, operando a niveles de pH mayores se puede reducir el - consumo de reactivos ácidos.

El cromo en el desecho tratado se encuentra generalmente - en la forma de ácido crómico, cromato o dicromato. La reducción  
de  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$  se ilustra en la tabla 6.5. usando sulfato ferro

so, metabisulfito de sodio y dióxido de azufre. La precipitación de la forma  $\text{Cr}^{+3}$  también se muestra, usando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

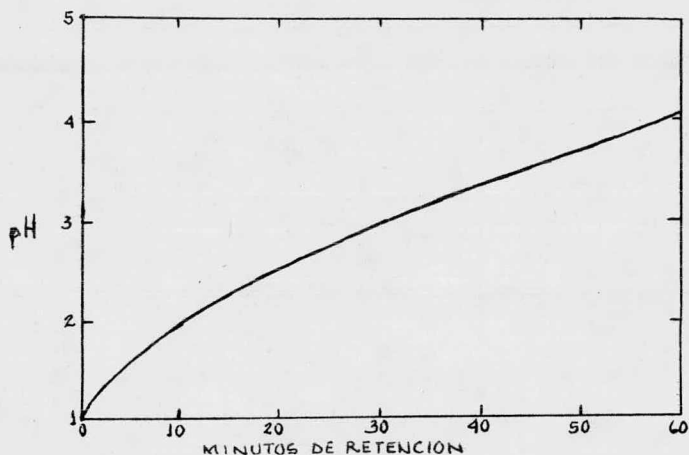
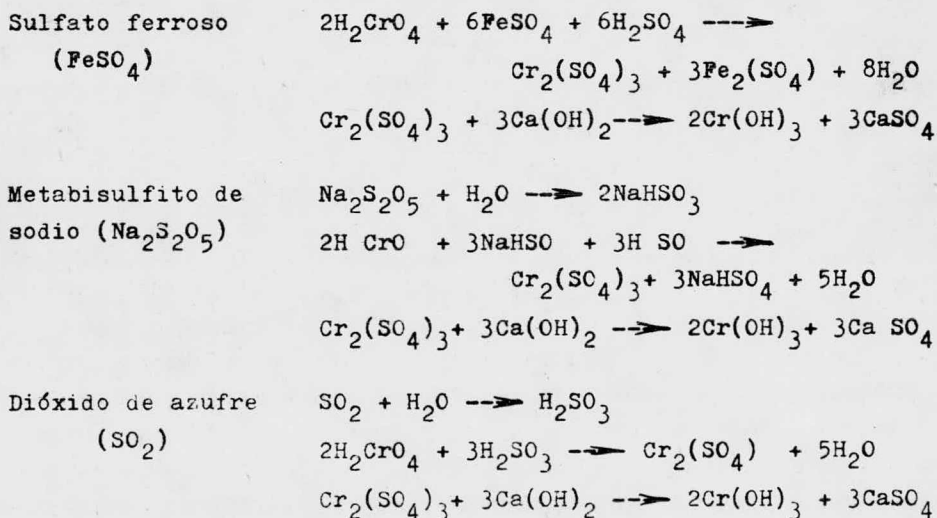


Fig. 6.q. Relación de tiempo-pH de la conversión de  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$ .

Tabla 6.5. Reacciones de reducción y precipitación del cromo.



De los tres reactivos de la Tabla 6.5., el dióxido de azufre tiene ventajas económicas y de manejo. Los primeros dos -- reactivos requieren del auxilio de ácido para mantener el pH a un nivel adecuado y lograr un tiempo de reducción bajo. Si no se usara ácido, se requeriría de un exceso de reactivos para completar la reacción. Para el sulfato ferroso se requiere cerca de un 250% de exceso y para el metabisulfito de sodio cerca del 75%. El ácido sulfuroso formado cuando el dióxido de azufre se hidroliza, normalmente basta para mantener el proceso a un pH bajo, no requiriéndose exceso de ácido. Además el dióxido de azufre es más fácil de manejar y alimentar debido a que se encuentra disponible a granel o en grandes cilindros con equipo estándar para regular su alimentación. El sulfato ferroso y el metabisulfato de sodio son polvos secos que requieren alimentadores y tanques de mezclado.

Las figuras 6.r. y 6.s. ilustran las curvas de titulación para los procesos de reducción donde los agentes reductores son sulfito de sodio y bisulfito de sodio. La reacción asociada con el sulfito de sodio es:



El punto de control de reducción del cromo es controlado con un electrodo de óxido-reducción en combinación un electrodo de referencia adecuado.

Si la base de referencia es un electrodo estandar de hidrógeno en lugar de un electrodo industrial, tal como el electrodo Ag-AgCl (1 M KCl), los valores obtenidos deben ser corregidos por aproximadamente -235 mV. La tabla 6.6. presenta valores aproximados de punto final para potencial de óxido-reducción a los niveles de pH indicados.

Cada corriente de desechos deberá titularse individualmen-

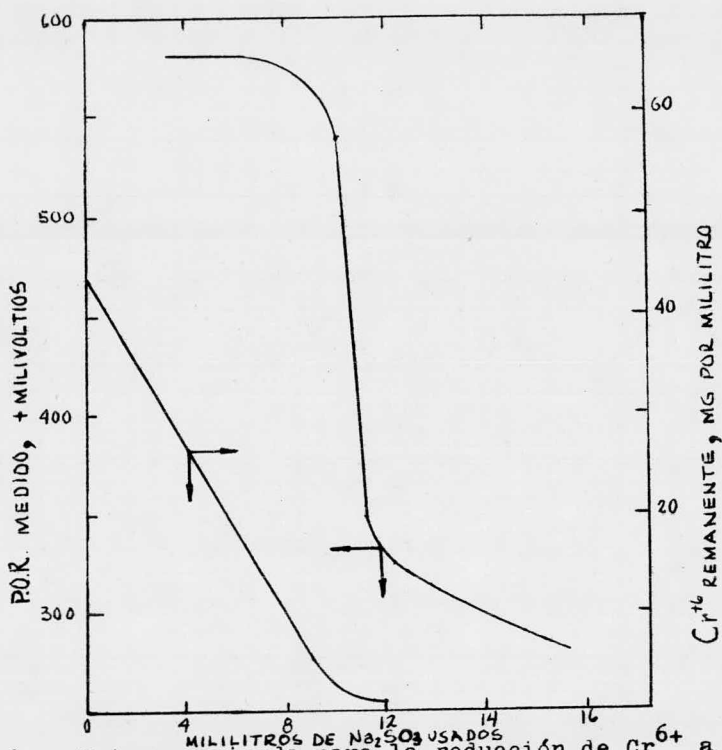


Fig. 6.r. Ruta aproximada para la reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ .

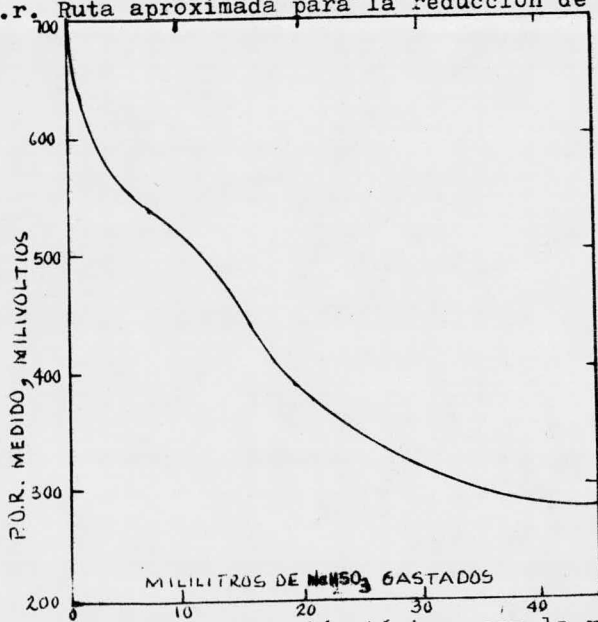


Fig. 6.s. Curva de titulación típica para la reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  a un pH de 2.5.

te con el reactivo para establecer el valor correcto del punto de control y verificar el resultado por análisis químico para asegurarse de que el cromo hexavalente se ha reducido al nivel deseado.

Tabla 6.6. Valores del punto final del potencial de óxido-reducción del cromo para tres agentes reductores.

Reactivo	pH	Valor de POR. Electrodo estandar de hidrógeno. (mV)	Valor del POR. Electrodo de referencia - Ag-AgCl (1 M KCl)(mV)
FeSO <sub>4</sub>	2.0	500	265
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.5	380	145
SO <sub>2</sub>	2.9	165	-70

En las reacciones de precipitación de la tabla 6.6. se usa cal, Ca(OH)<sub>2</sub>, como base. La fig. 6.t. presenta la relación entre el pH y la solubilidad de esta reacción. La concentración de cromo trivalente en solución tiene un mínimo pH de 9. El hidróxido de sodio es aceptable como reactivo precipitante. En base a costo de reactivo, la cal es más económica; sin embargo, el hidróxido de sodio, si se compra a una concentración previa, minimiza los requerimientos de equipo para manejo del reactivo.

#### VI.4.D. CONTROL DEL POTENCIAL DE OXIDO-REDUCCION.

El control de los procesos de óxido-reducción así como el control del pH, requieren que la persona que proyecte el sistema de control conozca la química del proceso. Además deberán considerarse factores tales como tamaño y geometría del recipiente, requerimientos de agitación, sistemas de suministros de reactivos y quizá los problemas de remoción de sólidos. El control del pH tiene que ser una parte integrante del sistema de

control del potencial de óxido-reducción.

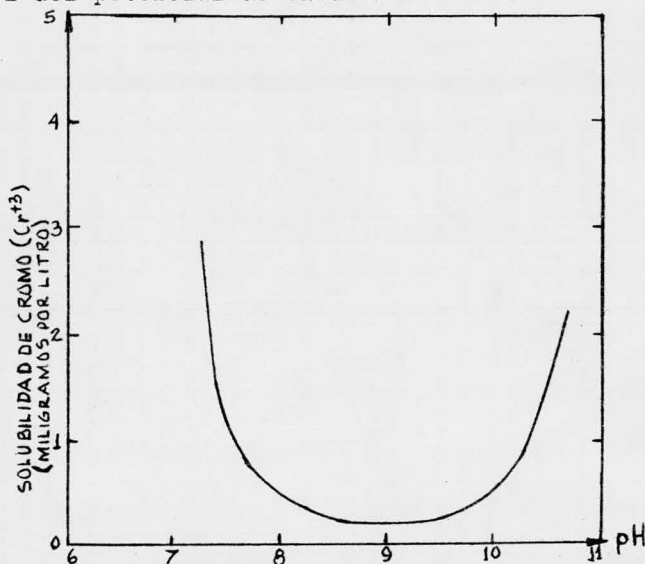


Fig. 6.t. Relación pH - solubilidad para el  $\text{Cr}^{3+}$ .

También, un control del pH es a menudo necesario para tener la seguridad de que una reacción particular se está verificando en condiciones óptimas. Un ejemplo de esto es la precipitación del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Si el pH permanece debajo de 8.5 o arriba de 9.5, la solubilidad del  $\text{Cr}^{3+}$  se incrementa, mientras que entre 8.5 y 9.5 la solubilidad del  $\text{Cr}^{3+}$  es mínima.

#### VI.4.E. CONTROL DE LA REDUCCION DEL CROMO EN UN PROCESO BATCH.

Cuando la cantidad de desechos contaminados con cromo hexavalente no es muy elevada, resulta conveniente usar un proceso discontinuo para tratarlos. En la fig. 6.u. se ilustra un sistema de control para un proceso batch de tratamiento de cromo hexavalente.



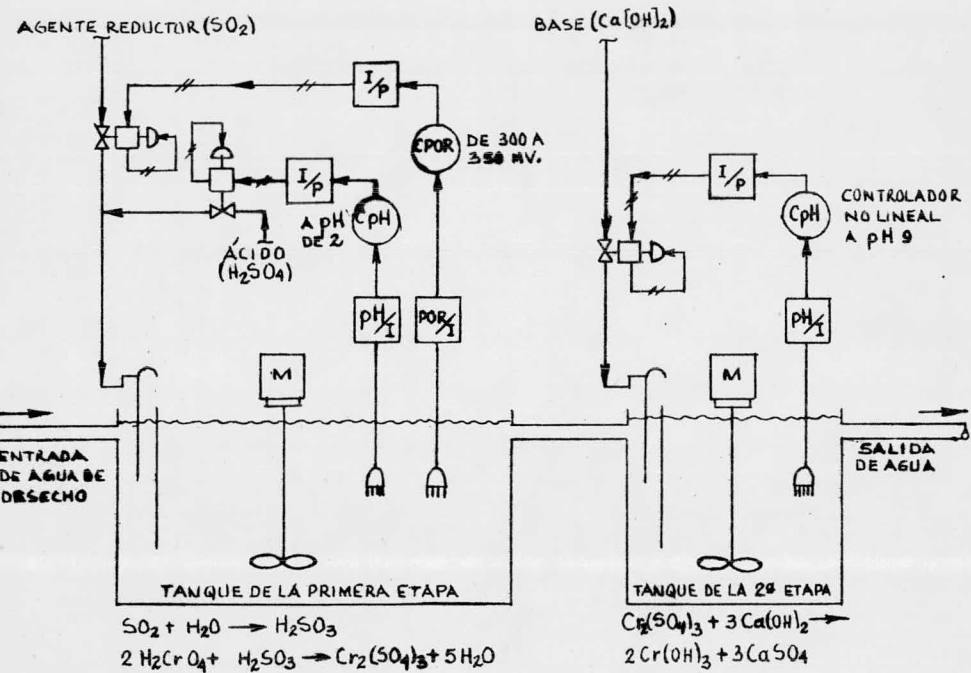


Fig. 6.v. Sistema de control para el tratamiento continuo del cromo.

## VI.5. TECNOLOGIA DE TRATAMIENTO DEL CROMO EN EL AGUA.

En esta sección se presentarán algunos métodos específicos para el tratamiento del cromo en las descargas líquidas.

### VI.5.A. REDUCCION.

Los métodos de reducción del cromo hexavalente varían para

cada planta. Los agentes reductores más comunes, como ya se mencionó, son el dióxido de azufre; bisulfito de sodio, metabisulfito, o hidrosulfito; y sulfato ferroso. La reducción con  $\text{SO}_2$  es el método más usado por gran cantidad de plantas dedicadas a los recubrimientos metálicos. El equipo básico para aplicar este método consta de sulfonadores para combinar el dióxido de azufre con agua y tanques agitados para efectuar la reducción. - El cromo trivalente se precipita con cal, pero este procedimiento tiene dos deficiencias: (1) el yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) tiene poca utilidad comercial y (2) la cantidad de cromo trivalente es generalmente demasiada poca y está muy contaminada por el yeso para tener algún valor comercial. Otra desventaja de este método es que no se obtiene agua libre para reusarse.

R.G. Robertson desarrolló un proceso en 1973 para reducir el cromo hexavalente con bisulfito, precipitándolo como hidróxido de cromo (III).

La fig. 6.w. es un esquema del equipo empleado en este proceso. El circuito consta de tres cámaras de retención 17, -

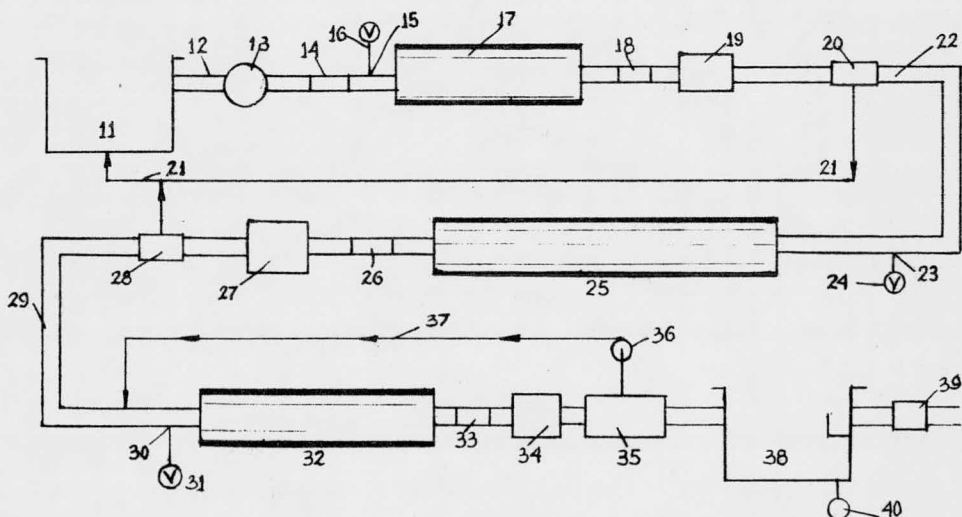


Fig. 6.w. Esquema de un proceso para la reducción de cromo (VI).

25 y 32, conectadas en serie con las mirillas 14, 18, 26 y 33. Estas mirillas están a su vez conectadas en serie con el depósito 11 y el tanque de almacenamiento 38. Una bomba 13 hace circular el líquido del depósito 11 a través del sistema. El ácido sulfúrico se adiciona por medio de una bomba de inyección proporcional a través de la línea 16 y la válvula check V en el punto de inyección 15. La cámara de retención 17 tiene la suficiente sección transversal y deflectores internos para proporcionar un minuto de retención turbulenta.

Un pHmetro mide el pH del líquido luego que pasa a través de la mirilla 18 y controla la válvula 20 de tal manera que -- cuando el pH se encuentra arriba de un valor predeterminado, -- el líquido se recircula por la línea 21 de regreso al depósito 11. Si el pH tiene el valor apropiado, el líquido pasa a la línea 22. La celda de pH 19 manda una señal eléctrica a un controlador proporcional que a su vez transmite una señal a la bomba inyectora de ácido. El controlador balanceará la relación de salida de la bomba, de tal manera que la relación se estabilizará en el punto deseado para obtener el pH correcto en la celda registradora de pH.

De allí, el líquido pasa a través de la línea 22 al punto 23, donde una bomba 42 alimenta el agente reductor a través de la válvula check V y la válvula 24. Luego el líquido continúa a través de la cámara de retención 25, donde permanece y se mezcla por 5 min, para pasar de allí a través de la mirilla 26 al detector del potencial de óxido-reducción 27. Si el potencial de óxido-reducción leído está arriba o abajo del rango apropiado, el líquido se recircula al depósito 11 a través de la válvula 28 y la línea 21. Si el potencial de óxido-reducción cae dentro del rango, el líquido continúa por la línea 29. El detector de potencial de óxido-reducción 27 manda una señal eléctrica a un controlador proporcional secundario que a su vez transmite la señal a la bomba de inyección del agente reductor. El -

controlador balanceará la relación de salida de la bomba para - estabilizar el punto preestablecido y obtener el potencial de óxido-reducción correcto en la celda 27.

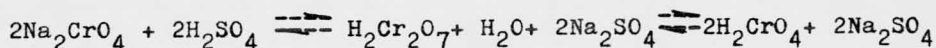
De allí, el líquido pasa a través de la línea 29 hacia el punto de adición de sosa cáustica 30, donde se adiciona hidróxi do de sodio por medio de la bomba 43 a través de la válvula - check V, la línea 31 y la válvula 31. El líquido continúa a tra vés de la unidad de retención 32 donde permanece un minuto; de allí pasa a través de la mirilla 33 y el detector de pH 34 a la cámara 35 y al tanque de retención 38.

Si el pH es menor del valor preestablecido, el líquido se recircula con la bomba 36 por la línea 37 a un punto anterior - al punto 30 de la línea 29. Si el líquido se encuentra dentro - de los límites deseados de pH, pasará sin alteración de la cáma ra primaria 35 al depósito 38. La celda registradora de pH 34 - pasa una señal eléctrica a un controlador proporcional, el cual a su vez transmite una señal a la bomba 43. Los sólidos forma-- dos se asientan por dos horas y de allí, el agua clara se des-- carga a través de una celosa indicadora de pH y un registrador - 39, el cual indica el pH del agua descargada.

Una operación típica consta de una corriente con 1 200 -- ppm de  $\text{Cr}^{+6}$  al tanque 11 la cual será bombeada a razón de 18.93 l/min a través de la mirilla 14, en donde se podrá observar el color amarillo de la solución y recibirá 60 cc/min de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  66° Bé. adicionados en el punto 15, y será retenida un minuto en 17 donde tomará un color naranja que podrá observarse por la miri- lla 18. Si el pH es menor de 2.5, el líquido pasará al punto 23 donde se adicionarán 5.72 kg/hr de bisulfito de sodio al 98% y permanecerá un minuto en 32 cambiando a un color azul que podrá ser observado por la mirilla 33. Si el pH del líquido en 34 es mayor de 8.0, pasará al tanque 38, donde permanecerá por 2 hs.- para que el hidróxido de cromo se asiente y el líquido sobrena-

dante pase a través del registrador de pH 39. Periodicamente se retirarán los lodos a través de la compuerta 40. Las reacciones químicas que tienen lugar son:

#### Circuito 1



#### Circuito 2



#### Circuito 3



### VI.5.A.a. Costos

Yuronis proporcionó datos sobre el tratamiento de desechos de cromo por reducción. Para un tratamiento completo, incluyendo ajuste de pH, reducción y neutralización, y separación del cromo trivalente, este autor indica que los costos de operación del tratamiento oscilan entre 55 y 100 dólares por día, dependiendo del costo del agua. La base para sus costos es un flujo de desechos de 378.54 l/min con 120 mg/l de cromo y a 16h./día. En base a estos valores y si tomamos el costo del agua como 25 dólares/3 785.41 lts, los costos diarios de operación serían de 75 dólares para la concentración y flujo dado. Este costo es menor de 1.00 dólares/3 785.41 lts de desechos tratados.

### VI.5.B. INTERCAMBIO IONICO.

En su libro sobre tratamiento de desechos industriales, -- Ross afirma que el proceso de intercambio iónico puede ser utilizado económicamente para la recuperación del cromo y eliminación de desechos. El intercambio catiónico puede ser aplicado --

para remover el cromo hexavalente en forma de cromato, como generalmente se encuentra en los desechos industriales. Cuando se agota la resina de intercambio aniónico, se regenera (usualmente como hidróxido de sodio), y el cromato de sodio se elimina en la resina. El cromato de sodio puede pasarse a través de una resina de intercambio catiónico para recuperar ácido crómico purificado. Si el ácido crómico no se va a recuperar, el concentrado producido en el proceso de regeneración de la resina debe ser eliminado. Esto se puede lograr por reducción a cromo trivalente, seguida de una precipitación con cal. Los desechos tratados por medio de un intercambio iónico producen agua que se puede reusar, lo cual es de suma importancia cuando los costos del agua son altos.

J.F. Zievers y G.J. Novotny desarrollaron un proceso para tratamiento de la mezcla de aguas de enjuague usadas para remover el cromo y otros metales de las piezas que salen de los baños de tratamiento. Las piezas que salen de la solución de cromado se pasan directamente a un baño reductor, previo al enjuague, para convertir el cromo hexavalente que arrastran las piezas, a cromo trivalente. Posteriormente, las piezas se pasan a través de baños de agua o aspersores donde el líquido arrastrado por las piezas se transfiere al agua. Puesto que el agua de enjuague no contiene cromo hexavalente, se puede combinar directamente con el agua de enjuague de otras estaciones de recubrimientos, por ejemplo de níquel, cobre o zinc, y someter la mezcla de aguas a un tratamiento de deionización, pasándola a través de columnas de intercambio catiónico y aniónico. El proceso prevé la remoción inmediata del  $\text{CN}^-$  del regenerante aniónico cuando tiene un pH elevado para posteriormente combinar los regenerantes catiónico y aniónico antes de la neutralización.

La fig. 6.x. es un diagrama esquemático para explicar el funcionamiento del proceso. Aquí se muestra una línea de cromado que comprende varios tanques adyacentes generalmente dispues

tos en forma de herradura con la pieza viajando en el mismo sentido de las manecillas del reloj conforme se pasa de un tanque al adyacente en el sistema.

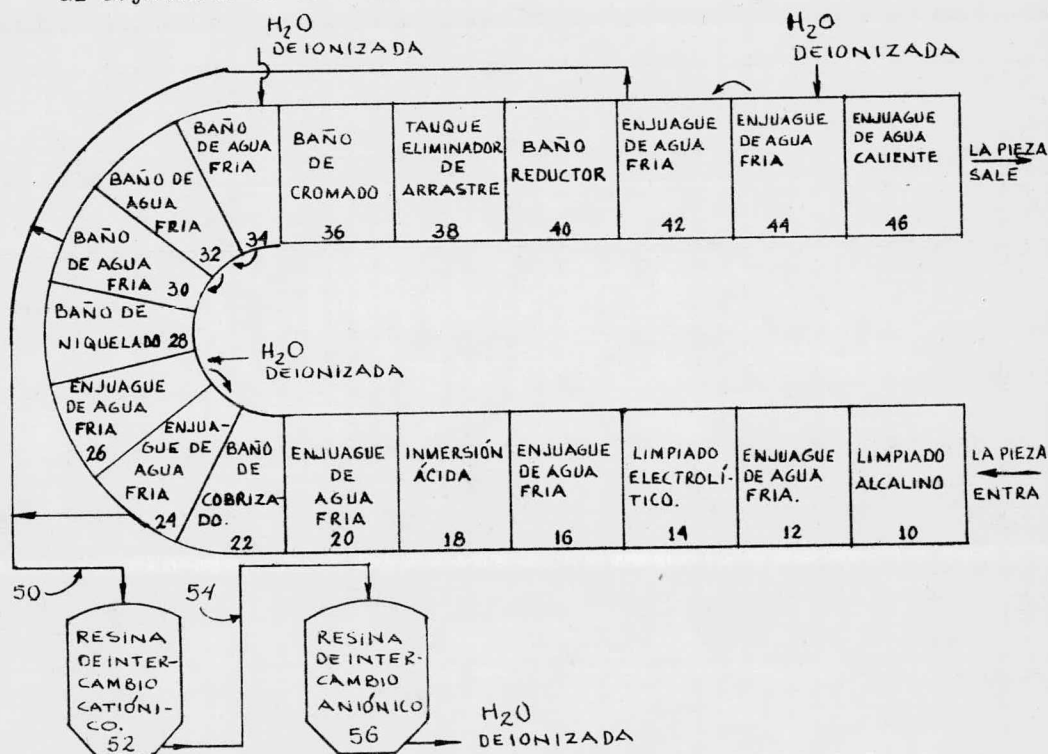


Fig. 6.x. Secuencia de procesamiento para la recuperación de agua y cromo de la mezcla de enjuagues de recubrimientos.

Como se muestra, las piezas se sumergen primero en un baño alcalino 10 para su limpieza y luego se enjuagan en un tanque de agua fría 12 antes de pasarlos dentro del baño de limpieza electrolítica 14. Las piezas se limpian nuevamente en un tanque de enjuague 16 con agua fría y se les da un baño ligero en el baño ácido 18 antes de lavarse en el tanque de enjuague 20 con

agua fría. Las partes son luego electrorecubiertas con cobre -- cuando se sumergen en la solución del tanque 22. Esta solución contiene generalmente  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ , KCN y KOH.

Después de retirar las piezas del tanque 22, se lavan en los tanques de enjuague 24 y 26 con agua fría. De acuerdo a las prácticas comunes de recubrimientos, el agua fresca se alimenta en el tanque de enjuague 26 y fluye sobre una compuerta entre los tanques 24 y 26 al tanque 24, siendo igual el flujo a la entrada y a la salida. Después de esto, las piezas se sumergen en una solución recubridora de níquel en el tanque 28, donde se electrodeposita una capa de níquel sobre la de cobre. El baño de níquel contiene típicamente Ni,  $\text{NiCl}_2$ , ácido bórico, formato de sodio, formato de cobalto, formaldehído y abrillantadores.

Después que han sido recubiertas con el espesor deseado de níquel, las piezas se pasan a los tanques de enjuague de agua fría 30, 32 y 34. Como puede apreciarse, el agua fresca entra en el tanque de enjuague 34, del cual fluye primero al 32 y luego al 30, del que sale a una razón de flujo igual a la de entrada al tanque 34. Después que las piezas han sido lavadas, se sumergen en una solución de cromado contenida en el tanque 36, donde se les electrodeposita una capa de cromo sobre la de níquel. La solución de cromado incluye  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Esta solución contendrá iones  $\text{Cr}^{+6}$  y  $\text{Cr}^{+3}$ , los cuales son generados durante la operación de recubrimiento. Después de que las piezas dejan el tanque 36, se sumergen en un baño de arrastre en el tanque 38. La solución de este tanque es esencialmente la misma del tanque 36, aunque de una concentración menor.

Después de que las piezas salen del tanque 38, se sumergen inmediatamente en una solución reductora contenida en el tanque 40. El agente reductor puede ser por ejemplo,  $\text{NaHSO}_3$  y su función es reducir el cromo hexavalente a cromo trivalente antes -



de que las piezas sean lavadas. Al salir del tanque 40, las piezas se pasan a un par de tanques de enjuague de agua fría 42 y 44, donde se les elimina la solución que hayan arrastrado. Como se ilustra, el agua fresca se alimenta al tanque 44 y pasa sobre una compuerta dentro del tanque 42 a flujo constante. Posteriormente las piezas pueden sumergirse en agua caliente contenida en el tanque 46 para reducir el tiempo de secado.

Las aguas de enjuague de los tanques 42, 30 y 24, se combinan y alimentan por la línea 50 a una columna de intercambio iónico 52 que contiene una resina de intercambio catiónico, la cual remueve el cromo trivalente y otros cationes contenidos en el agua de enjuague. La solución pasa luego a través de la línea 54 a una columna de intercambio aniónico 56 que contiene una resina que retiene los aniones de la solución y produce agua completamente desionizada, la cual se recircula a los tanques de enjuague 26, 34 y 44. No es necesario utilizar agua desionizada para enjuagar las piezas después de recubrirlas con cobre y níquel. Sin embargo, con este proceso es económicamente posible usar agua desionizada en todas las estaciones de enjuague. Cualquier agua de reposición puede ser alimentada antes de la columna de intercambio catiónico o en los tanques 26 y 34.

La resina de intercambio catiónico de la columna 52 se regenerará pasándole un ácido, por ejemplo  $H_2SO_4$ , y la resina de intercambio aniónico se regenerará pasándole un hidróxido tal como  $NaOH$ . La solución regeneradora que sale de la columna de intercambio catiónico contendrá  $Na_2SO_4$  y  $Cr_2(SO_4)_3$  a un pH bajo. La solución regeneradora que sale de la columna de intercambio aniónico contendrá  $NaCN$ ,  $NaCl$ , a un pH de aproximadamente 10. Esta última solución puede ser tratada inmediatamente con cloro a un pH elevado, para remover los iones  $CN^-$  y entonces mezclarla directamente con la solución regeneradora de la resina de intercambio catiónico antes de neutralizar las soluciones.

### VI.5.C. RECUPERACION POR EVAPORACION.

Este proceso consiste en evaporar el agua de enjuague de los recubrimientos metálicos, para eliminar el agua como vapor y concentrar el ácido crómico para su recuperación y reuso. La recuperación evaporativa puede usarse en casi todos los procesos que utilizan agua de enjuague, con excepción de aquellos que se deterioran con dicha práctica. Culotta y Swanton reportaron, en un estudio de recuperación de desechos, que un agua de enjuague conteniendo sólo unos mg/l de ácido crómico, se podía concentrar arriba de 900 mg/l.

Yuronis reportó algunos costos para operaciones de recuperación evaporativa y se muestran en la tabla 6.7.

Tabla 6.7. Costos de operación en la recuperación evaporativa.

Flujo de desechos GPM	Costos de operación \$/1000gal.
0.5 - 2	10
2.0 - 5	5
5.0 - 10	2.5

Yagashita (1970) desarrolló un proceso para recuperar ácido crómico de aguas de desechos en el cual un número de cubas se disponen para enjuagar los artículos recubiertos. El agua se sifonea de las otras cubas de regreso a la primera. El vapor de la torre se aprovecha por medio de un condensador para calentar el agua que se alimenta a la cuba más alejada de la primera, para mantener el nivel de operación. La torre tiene un recipiente interno y el espacio entre éste y la torre se mantiene al vacío.

La figura 6.y. muestra un arreglo del equipo en este proce

so. Como se ve, las cubas con agua de lavado 2, 3, 4 y 5, están conectadas en serie con el tanque para recubrimientos 1; la cuarta cuba 2, sirve como cuba de enjuague en caliente. Las cubas 2, 3, 4, y 5 están conectadas entre sí por medio de sifones 15, 16 y 17, y la cuba 2 mantiene su nivel con el tubo de sobre flujo 14.

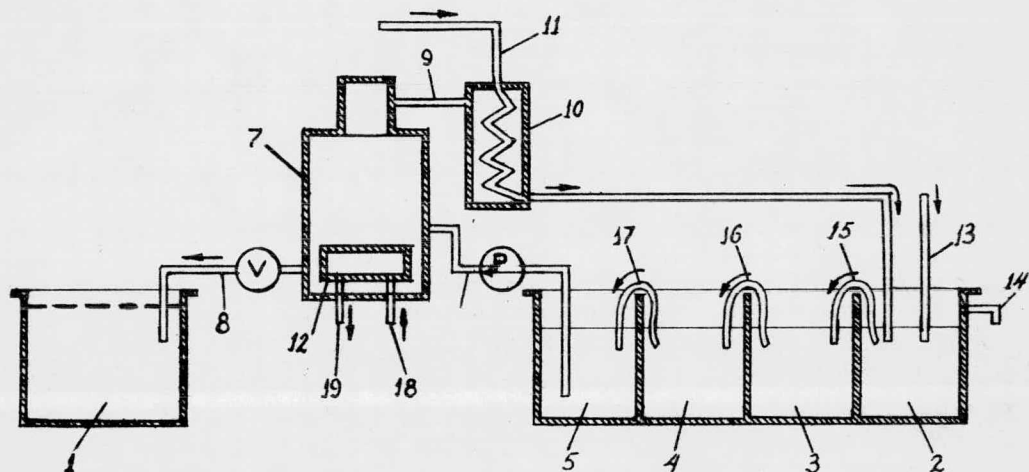


Fig. 6.y. Recuperación de ácido crómico por evaporación.

A la cuba 5 se encuentra conectado un calentador y la torre de concentración 7 por medio de la tubería 6. El calentamiento del líquido a concentrar se efectúa por medio del vapor alimentado a la unidad de calentamiento 12, por la tubería 18 y el vapor agotado se elimina por la tubería 19. Además se anexa un condensador 10 al calentador y torre de concentración 7 para condensar el vapor producido por el agua alimentada a la torre. El agua de enfriamiento se pasa a través de un serpentín 11 insertado dentro de la unidad 10 y el agua caliente se alimenta a la cuba 2. El agua de la cuba 5 se bombea a la torre de calentamiento y concentración por la tubería 6 y se concentra hasta i-

gualarla con la solución recubridora contenida en el tanque 1 - antes de ser transferida a dicho tanque vía tubería 8. El agua de repuesto se alimenta periódicamente a la cuba 2 por la tubería 13.

Supongamos que se realiza una operación de recubrimiento, - moviendo el artículo recubierto del tanque de recubrimientos y sumergiéndolo consecutivamente en la serie de cubas con agua de lavado, en una planta de cromados que emplea 10 kg de ácido crómico por 8 hs al día, y que la capacidad de la primera cuba de lavado 5 es de 200 l. El artículo recubierto en el tanque 1 se lavará consecutivamente en las cubas de lavado 5, 4, 3 y finalmente en la cuba con agua caliente 2. Si no se utiliza una unidad de recuperación, aproximadamente el 85% del ácido crómico - contenido en el tanque 1 se va con el artículo recubierto y las concentraciones de ácido crómico en las cubas 5, 4 y 3 cuando - termina la operación son aproximadamente 45, 6.5 y 0.6 g/l respectivamente.

Por otro lado, si se utiliza la unidad de recuperación, su poniendo que la capacidad evaporativa del calentador y torre - concentradora es de 100 kg/hr y que la capacidad de la primera cuba 5 es 200 l al igual que se mantienen las condiciones anteriormente mencionadas, el contenido de agua de la cuba 5 se ve disminuido a la mitad en 1 hr, pero se renene con agua de lavado de las cubas 4,3 y 2 por medio de los sifones 15, 16 y 17. - El agua de lavado en las cubas 5, 4 y 3 se diluye y la concentración se mantiene a 15, 1 y 0.8 g/l respectivamente.

Se puede apreciar que las concentraciones en las cubas 3 y 4 son tan bajas que no se puede lograr una concentración económica en ellas.

De aquí que se puede incorporar una columna de intercambio iónico como se muestra en la figura 6.z. conectada a la cuba 4.

En este rearrreglo, el agua de la cuba 4 se bombea por la tubería 20 a través de la columna de intercambio iónico 21 que contiene una resina aniónica 22 donde es absorbido el ácido crómico. El agua purificada en la columna 21 puede regresarse a la cuba 4 para reusarla como agua de lavado. En el tratamiento del agua de la cuba que contiene ácido crómico, la reacción de la resina de intercambio aniónico es la siguiente:



Para regenerar la resina saturada con ácido crómico, se llena el tanque 25 con un regenerante tal como NaOH el cual estará al 4.0% y además se alimenta una solución de hidróxido de bario en una cantidad adecuada por alimentador 55. En primer lugar, la solución de sosa se bombea dentro de la columna 21 por la tubería 26 para la regeneración de la resina con lo cual se efectúa la siguiente reacción:



El ácido crómico se descarga en el tanque de regeneración 25 por el dreno 24 como solución de cromato de sodio junto con el exceso de sosa. Allí la solución de cromato de sodio reacciona con hidróxido de bario el cual es casi insoluble en la solución de sosa y es convertido a cromato de bario como se muestra a continuación:



luego se filtra el cromato de bario con el filtro 27 y solo se alimenta la solución de sosa cáustica a la columna de intercambio 21 para repetir la reacción ya mencionada.

La eliminación del cromo hexavalente de las aguas de dese-

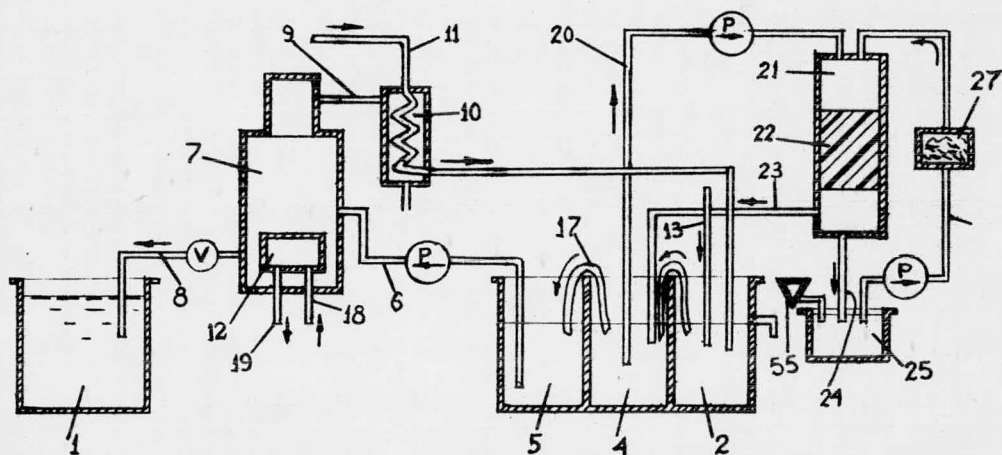


Fig. 6.z. Unidad de recuperación de solución recubridora conviniendo la evaporación con intercambio iónico.

cho también puede realizarse por precipitación. Este método de tratamiento implica generalmente el uso de sales para producir cromatos insolubles. Con cloruro de bario, por ejemplo, se efectúa la siguiente reacción:



La mayor desventaja de este método es que la adición de cloruro de bario debe ser estrictamente controlada ya que este compuesto es altamente tóxico. Los lodos producidos son también muy tóxicos y pueden ocasionar un problema adicional para eliminarlos. El proceso incluye un paso de separación sólido-líquido antes de descargar los desechos. Relativamente pocas plantas em

plean este proceso.

Existen otras técnicas más sofisticadas para eliminar el cromo hexavalente como son la Extracción con Solventes, Flotación Iónica, Adsorción con carbón activado, Reducción con Carbón Activado, Osmosis Invertida, y Adsorción sobre Alumina Activada. Estos últimos métodos son aplicados para manejar bajas concentraciones de cromo hexavalente y deberán revisarse como posibilidad si el problema lo amerita. Debe mencionarse que algunas aún están en vías de experimentación.

## VII. CONCLUSIONES .

1. Para resolver un problema de contaminación es necesario identificarlo y delimitarlo perfectamente, encontrando las variables que lo determinan y cómo se relacionan entre sí.

2. Deberán instalarse estaciones meteorológicas bien equipadas y en lugares adecuados para proporcionar información suficiente sobre las condiciones ambientales regionales.

3. Se deberá propugnar por un uso más racional del agua en todos los aspectos. La industria debe reusarla adecuadamente e instalar equipo que asegure el cumplimiento de las normas establecidas.

4. Ya que la industria química es una de las principales fuentes contaminadoras, debería incluirse una materia obligatoria -"Contaminación Ambiental"- en el Programa de la Carrera de Ingeniería Química.

5. El cromo, elemento esencial en el hombre, aunque inocuo al estado metálico, presenta algunos problemas de salud en el estado trivalente, y es fuertemente tóxico en su estado hexavalente.

6. Es conveniente elaborar un historial médico de cada trabajador relacionado con el cromo y sus compuestos, que permita establecer a tiempo los efectos producidos en la salud y el tratamiento a seguir.

7. Los obreros que laboren en plantas de cromatos y en operaciones de recubrimientos electrolíticos deberán contar con el equipo de seguridad adecuado para proteger su salud.

8. La emisión de una "norma" debe responder a condiciones



locales específicas, teniendo como antecedente un estudio cuidadoso del problema.

9. La selección del método de muestreo y de análisis del cromo y sus compuestos es crítica y deberá responder a las necesidades específicas del problema particular a resolver.

10. Las principales fuentes de contaminación por cromo y sus compuestos lo constituyen la industria productora de cromatos y las factorías de galvanoplastia.

11. Los problemas de contaminación por cromo en cualesquiera de sus estados de valencia se circunscriben a las áreas ocupadas por las industrias que usan compuestos de cromo y a las zonas de influencia de esas industrias.

12. La contaminación del aire por cromo o sus compuestos generalmente ocurre como emisiones de partículas, las cuales pueden ser controladas con el equipo usual para polvos.

15. La reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente y la subsecuente precipitación del ion trivalente es el método de tratamiento más común para aguas industriales con cromo en la actualidad, pero pueden emplearse otras técnicas, aunque más complicadas y costosas, si el problema lo amerita.

## B I B L I O G R A F I A .

Göransson, B. and Moberg, P/O. "Metal-Finishing Waste -- Treatment in Sweden" Journal Water Poll. Control, April 1975.

Huang, Chin Pao and Wu, Min-Hwang "Chromium Removal by - Carbon Adsorption" Journal Water Poll. Control, Oct. 1975.

Koven, A.L. et al. "Health of Workers in Chromate Produ<sup>u</sup>cing Industry: A study" Public Health Service, Washington, - D.C. 1953.

Lanouette, Kenneth H. "Heavy Metals Removal" Chemical - Engineering Desbook -Mc Graw Hill Publication. Oct. 17, 1977.

Liptak, A. L. "Environmental Engineers Handbook" Vol. - I y II, 1974.

Lund, Herbert F. "Industrial Pollution Control Handbook" Mc Graw Hill, 1971.

Mondragón, Rice Rina Ma. "Química Analítica del Cromo" - Tesis, Facultad de Química U.N.A.M., 1976.

Montané, R. "Contaminación de Aguas Continentales" Mem<sup>o</sup>rias del Ciclo de Conferencias Mi Ciudad, 1974.

Nemerow, Nelson L. "Liquid Waste of Industry" Reading -- Mass, Addison-Wesley, 1971.

Perkins, Henry C. "Air Pollution" Mc Graw Hill, 1974.

Perry, John H. "Chemical Engineers' Handbook" Mc Graw - - Hill, Fourth Edition.

Riva Palacio, E. "Introducción a la Ecología y Contaminación Ambiental" Pub. Int. S.M.A., S.S.A., 1973.

Sitting, Marshal "Pollutant Removal Handbook" 1973.

Sitting, Marshal "Pollution Detection and Monitoring - - Handbook" Park Ridge, N.J. Noyes Data Corp., 1974.

Sullivan, Ralph J. "Preliminary Air Pollution Survey of Chromium and Its Compounds" A Literature Review, 1969.

Vizcaino M, Francisco "La Contaminación en México" Fondo de Cultura Económica, 1975.

Department of Interior, 1973. Water Criteria Report of the Committee; Fed. Water Poll. Cont. Administration Wash.D.C.

Disposiciones Legales Vigentes Relativas a la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental. S.R.H. Méx. 1976.

Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants. Chromium, 1975. (Microfilm Biblioteca del Consejo S.M.A.)

. Memoria de la Primera Reunión Nacional sobre Problemas de Contaminación Ambiental. S.S.A. México, Enero de 1973.



## Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD  
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.  
TEL. 548-49-79