



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Tratamiento de Cromatos en Aguas Residuales Provenientes de Cromadoras Pequeñas

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
Ricardo Vázquez Lemus
MEXICO, D. F. 1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

CLAS TESIS 1978
ADE M.C. 425 428
FECHA _____
PROG _____
S _____



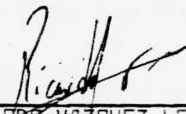
J U R A D O :

PRESIDENTE: P. JORGE SPAMER GARCIA CONDE
VOCAL: MANUEL F. GUERRERO FERNANDEZ
SECRETARIO: JORGE MENCARINI PENICHE
1er. SUPLENTE: SILVIA LILIA TEJADA CASTAÑEDA
2do. SUPLENTE: RAMON ARNAUD HUERTA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: "BIBLIOTECA DE LA FACULTAD
DE QUIMICA "

SUSTENTANTE:

ASESOR DEL TEMA::


RICARDO VAZQUEZ LEMUS


I.Q. JORGE MENCARINI PENICHE

I N D I C E

	Pag.
I.- INTRODUCCION	
II.- PROCESO DE APLICACION DE LA PELICULA DE CROMO	3
III.- EFECTOS DE LOS CROMATOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE	34
IV.- PRINCIPALES CONTAMINANTES EMITIDOS EN EL AGUA RESIDUAL	45
V.- REGLAMENTO DE LOS E.U.M. PARA LA PREVENCION Y CONTROL DE LA CONTAMINACION DE AGUAS Y METODO DE ANALISIS DE CROMO HEXAVALENTE	50
VI.- TECNICAS DE TRATAMIENTOS:	
a).- Flotación iónica	64
b).- Adsorción con carbón activado	74
c).- Extracción	87
VII.- ASPECTOS ECONOMICOS	100
VIII.- CONCLUSIONES	107

I. INTRODUCCION

En la actualidad se poseen diversas técnicas de tratamiento de desechos en aguas residuales provenientes de diferentes tipos de industrias. Entre las técnicas aplicables se tienen las de sedimentación, oxidación biológica, separación física y tratamiento químico.

El aspecto económico tiene un papel preponderante en el tipo de tratamiento aplicable a un efluente. Por lo anterior, el enfoque principal de la ingeniería ambiental es abatir costos y aumentar eficiencias.

Las innovaciones que se introduzcan en los principios de ingeniería preestablecidos, son el punto clave para un mejor medio ambiente.

Para el caso de electrocromado, dado que se tienen emisiones de cromo hexavalente, considerado material tóxico y además agente cancerígeno, es de suma importancia su control.

En la industria de electrocromado se poseen diversas técnicas de control de cromo hexavalente entre las cuales se encuentran las de intercambio iónico, reducción de cromo hexavalente, etc. dichas técnicas de control son aplicables a plantas grandes, en donde se pueden absorber los costos que son relativamente altos; sin embargo no se tienen métodos económicos para plantas pequeñas. Ordinariamente estas plantas descargan sus desechos en la cañería de la ciudad y en la mayoría de los casos el agua residual no se somete a un tratamiento para reducir el contenido de sus contaminantes. En México la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos mediante el control que lleva con el registro de aguas residuales, tiene conocimiento de los casos en que la empresa que está emitiendo contaminantes en su descarga, y desea que se le fije una cuota por concepto de pago del tratamiento de sus desechos en el agua residual. Sin embargo dado que a medida que está más diluido un contaminante, es más difícil su tratamiento, aumentando por ello el costo: además

de lo anterior, se encuentra que en la actualidad se tienen pocas - plantas que traten en forma conjunta los efluentes que provienen de diversas fábricas, por lo que no se puede tener plantas de tratamiento que agrupen contaminantes similares. Basado en lo anterior, es necesario considerar las posibles alternativas que permitan tratar en forma efectiva y económica las descargas de aguas residuales que contengan cromo hexavalente.

Con la finalidad de presentar técnicas de tratamiento diferentes a las que actualmente están en uso, en el presente trabajo se exponen tres tipos de tratamientos susceptibles de ser aplicados a cromadoras pequeñas.

II. PROCESO DE APLICACION DE LA PELICULA DE CROMO

CROMADO DECORATIVO

El recubrimiento de cromo cumple en este caso la doble función de decorar y proteger la superficie tratada. La capa de cromo se aplica sobre superficies que previamente se han cobrizado y niquelado. Debido a la dificultad para obtener un electrodepósito denso y sin poros, libre de discontinuidades, se necesita que las piezas a cromar, se recubran con un metal que les de la ductibilidad deseada y sin poros. El níquel reúne estas cualidades. Sin embargo cuando las piezas cromadas que tienen como base al níquel se sumergen en un electrolito, se tiene corrosión de éste. Para proteger de la corrosión al metal más anódico, el espesor del níquel varía de .0076 mm a 0.5 mm. Para el espesor de cromo se tienen variaciones de : .00025 mm a .00051 mm en terminados decorativos; en cromado decorativo durable se emplean espesores mínimos de .00076 mm a .002 mm.

Es importante considerar el alto grado de reflexión que se obtiene con el niquelado, ya que con esto se minimizan los costos por concepto de pulido. El cromado adquiere mayor brillantez cuando se aplica sobre una capa de níquel, dicha brillantez es menor cuando se emplea como base un metal diferente al níquel.

Aunque se podrían emplear como base para el depósito de cromo metales como el cobre, bronce o latón, con los cuales se obtendría un brillo parecido al del níquel, tienen poco uso debido a que son menos resistentes a la corrosión; sin embargo con frecuencia se emplean depósitos de cobre y bronce como base para niquelar, esto es debido a que nivelan las características de las superficies o se pueden pulir con facilidad empleando pulidoras mecánicas.

Al niquelar se necesita emplear sulfuros orgánicos, que sirvan de abrillantadores. Al incluir los sulfuros, el níquel reduce su resistencia a la corrosión, por ello se reduce su espesor a .005 mm ó -

.0076 mm cuando se requiera mayor espesor de niquelado, se aplica un niquelado semibriloso en el cual no se tienen sulfuros, y posteriormente se niquela con abrillantado. Al combinar las capas múltiples anteriores con la capa de cromo de grosor de .00025 mm - .0005 mm, se obtiene una resistencia a la corrosión dos veces mayor que la obtenida con el mismo espesor en el niquelado abrillantado.

La combinación de una capa de níquel y dos capas de cromo son recubrimiento que proporcionan durabilidad a las partes terminadas. Para poder aplicar la segunda capa de cromo, es necesario inducir un gran número de grietas sobre la primera capa, esto con el fin de obtener un área de contacto mayor, este aumento corresponde a un 1% del área a cromar.

Las condiciones óptimas para obtener el agrietamiento deseado, difieren de las más adecuadas para obtener un cromado que tenga un abrillantado uniforme y el espesor deseado para áreas de forma compleja. Por ello se ha adoptado un proceso de dos etapas cuando se desea un cromado sobre microhendiduras empleando piezas de acero y de zinc fundido a presión. El grosor de cada capa varía de .00038 mm - .00127 mm para áreas de forma compleja.

Las diferentes combinaciones de capas de níquel, cromo, níquel y cromo proporcionan mayor resistencia a la corrosión a las piezas expuestas a la intemperie. Sin embargo los procedimientos que se necesitan para poder niquelar sobre cromo, necesitan gran exactitud, lo cual dificulta su aplicación en las plantas que actualmente están en uso. Para los casos en que se tengan condiciones ambientales adversas, se emplean combinaciones de cobre-níquel-cromo, con esto se proporciona durabilidad y una apariencia agradable. Cuando las piezas cromadas se someten a condiciones relativamente adversas, deberán tener apariencia parecida al espejo, en este caso la durabilidad es una con-

dición secundaria. Cuando los objetos se someten a condiciones de servicio poco rigurosas, se pueden emplear combinaciones de capas de cobre, níquel y cromo.

Para las piezas que se someten a condiciones ambientales adversas se pueden hacer las siguientes combinaciones: (a) cobrizado, niquelado y cromado doble (b) cobrizado, niquelado doble y una capa de cromo (c) cobrizado, niquelado triple y una capa de cromo (d) cobrizado, niquelado y cromado doble (e) cobrizado, niquelado triple y cromado doble.

La durabilidad del tratamiento en que se combina una capa de niquelado, es mayor cuando se aplica el cromo sobre microhendiduras.

En la combinación de cobrizado, niquelado doble y una capa de cromo, se obtiene durabilidad cuando el primer niquelado es semibrillante, de estructura columnar y libre de sulfuros y la segunda capa es brillante, contiene azufre y tiene estructura laminar. La penetración de la corrosión en la capa del niquelado brillante se inhibe cuando alcanza la interfase níquel-níquel; sin embargo la corrosión se efectúa principalmente en dirección lateral. Por lo anterior el metal base no queda al descubierto tan rápidamente como cuando se usa una sola capa de níquel.

El empleo de tres capas de níquel es común en las defensas de los automóviles, con lo cual se retarda la corrosión del metal base. En la distribución de las capas de níquel, se coloca una capa delgada con alto contenido de sulfuro, en la interfase de una capa de níquel libre de azufre y semibrillante y la capa exterior de niquelado brillante y con un contenido normal de azufre.

Las piezas de acero se cobrizan para proporcionar una buena adherencia al metal base, sin embargo la introducción del niquelado, el

cual proporciona electrodepositos delgados, ha eliminado para muchas piezas de acero el uso del cobrizado.

A las piezas de aluminio fundidas a presión se les aplica una capa delgada de cobre, empleando solución de cianuro de cobre, con lo cual se evita el ataque de los baños subsecuentes. Debido a su poco espesor las películas de cromo se emplean en operaciones de terminado y para tener un lustre óptimo se requiere:

- 1.- Platear la capa anterior a la de cromo de manera que se tengan condiciones de abrillantado uniforme.
- 2.- Cuando el recubrimiento base no es uniforme y de apariencia oscura, se debe pulir y abrillantar antes de aplicar la película de cromo.
- 3.- Cuando el recubrimiento final de cromo aplicado sobre una base abrillantada, tiene apariencia oscura en ciertas áreas, es necesario quitar la capa y recromar (no se puede pulir el cromo cuando se tienen condiciones ácidas).

El depósito final de cromo además de tener apariencia lustrosa, debe cubrir toda el área de la pieza. Si el recubrimiento no cubre el área, se debe remover la capa de cromo y recromar.

La apariencia oscura y el hecho de no tener un depósito de cromo uniforme, pueden ser ocasionados por una densidad alta, una temperatura inadecuada, impurezas en el baño y por tener una capa inactiva. Por el contrario, si el baño de cromo se mantiene en condiciones de operación adecuadas, manteniendo las impurezas en un mínimo, cuando se tiene la base adecuada, no se tienen problemas en la adhesión del cromo sobre la superficie a recubrir. En caso de no tener la base correcta, no se tiene adhesión y hay desprendimiento de la capa de cromo.

Para espesores mayores a .00013 mm, los depósitos de cromo son suma-

mente porosos y cuando tienen como metal base al níquel, éste presenta a través de los poros una gran área de exposición. Al aumentar el espesor decrece la porosidad. Cuando la temperatura del baño es menor a 49°C , se empieza a tener agrietamientos en espesores mayores a .00051 mm. Cuando el baño se formula y opera de manera que dé un depósito libre de grietas, se disminuye la porosidad y aumenta el espesor, de manera que para espesores mayores a .0013 mm se obtenga un depósito sin poros. Cuando se opera a temperaturas altas (49°C - 54°C) se favorece la obtención de un depósito sin poros.

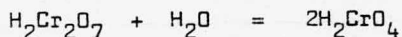
En condiciones favorables a la obtención de microgrietas, se nota que el espaciamiento de las grietas aumenta al incrementar el espesor.

Cromado sobre microhendiduras.- Este tipo de cromado se relaciona con el cromado doble y se deposita sobre capas de cobre-níquel, de manera que se tenga una gran cantidad de grietas en la capa de níquel. En las pruebas realizadas, exponiendo la superficie cromada a condiciones ambientales e induciendo corrosión acelerada, se ha observado que la corrosión se efectúa por la acción galvánica del níquel y el cromo, en donde el níquel actúa anódicamente. Dado que la rapidez de penetración de la corrosión en la película del níquel es función de la densidad de corriente anódica, se tiene que la reducción de ésta prolonga el tiempo requerido para penetrar en la capa de níquel. Lo anterior se puede lograr también aumentando el área del ánodo (níquel), lo que se logra con el agrietamiento.

La ventaja de aplicar la película de cromo sobre microgrietas, estriba en la habilidad de proporcionar gran resistencia a la corrosión, sin que se ocasionen picaduras después de obtenerse un doble niquelado. Este terminado tiene una apariencia oscura.

Composición del baño de cromo.- Cuando se refiere al baño ordinario, éste consiste en una solución acuosa de anhídrido crómico (CrO_3) la

cual contiene cantidades pequeñas de ácido sulfúrico o sulfato de sodio. Al disolver el anhídrido crómico en agua, se forma ácido crómico, el cual se encuentra en la forma siguiente:



La relación del ácido crómico y el ión sulfato, dada como la relación en peso, es la que interfiere en la eficiencia de la corriente de depósito en el cátodo. La eficiencia de la corriente se afecta también por la concentración del ácido crómico, la temperatura, y el contenido de impurezas. El contenido de impurezas metálicas, tales como cobre, zinc, hierro y níquel afectan la conductividad del baño, la eficiencia de la corriente del cátodo y el poder de recubrimiento.

La mayor parte de los depósitos de cromo se aplican bajo las siguientes condiciones :

Contenido de cromo 201 g/l - 403.92g/l

Relación $\text{CrO}_3 - \text{SO}_4^{=}$ 80-1 ó 125-1

Densidad de corriente en el cátodo .08 amp/cm² - .19 amp/cm²

Estos límites son aplicables a una gran variedad de aplicaciones de decorado.

Al establecer las condiciones del baño de electrodepósito, se debe tener las siguientes consideraciones:

1.- Al aumentar la temperatura del baño (excepto con mezclas catalíticas) se tiene que: a) la eficiencia del cátodo decrece por unidad de área, b) decrece el número de grietas por área unitaria, c) se disminuye el recubrimiento con densidades de corriente baja, d) se aumenta el límite de la densidad de corriente con la cual ocurre el quemado del depósito, e) se incrementa la pasividad del níquel.

2.- Al incrementar la relación de CrO_3 a $\text{SO}_4^{=}$: a) decrece el número de grietas por unidad de área, b) decrece la acción de activación sobre el níquel.

3.- Con valores constantes en la concentración del CrO_3 , de la temperatura y de la densidad de corriente del cátodo, se tiene que al aumentar el SO_4^{--} se causará un incremento en la eficiencia de la corriente en el cátodo hasta un máximo; después de lo cual al aumentar el contenido de SO_4^{--} se disminuye dicha eficiencia.

Cuando se manejan soluciones diluidas, al tener pequeños arrastres de ácido sulfúrico en las soluciones de enjuague, se afecta el balance de la solución, sin embargo, se tiene la ventaja que se obtiene una eficiencia mayor en el cátodo y un abrillantado ligeramente mayor; pero se requiere un voltaje mayor en el tanque con lo que se mantiene la densidad de corriente deseada.

Cuando algunas condiciones del baño se mantienen constantes (temperatura, densidad de corriente, etc.) éste se puede ver seriamente afectado al modificarse la relación de ácido crómico y sulfato. Si se aumenta la concentración del ácido crómico, se reduce notablemente la eficiencia del cátodo y el margen de abrillantado. No obstante lo anterior, cuando se manejan soluciones con alto contenido de ácido crómico, se tiene una conductividad alta, con lo que se disminuye el voltaje.

Si no se tiene el cuidado adecuado en el enjuague, se tiene el problema de que se aumentan los costos debido a la necesidad de recuperar los reactivos perdidos por arrastre.

Dado que se tienen ciertas ventajas al usar soluciones con contenido de ácido crómico alto o bajo, se deberán tomar en consideración las necesidades particulares de su uso. Entre los factores a considerar están el tamaño y la forma del artículo a recubrir y la energía disponible. Para el cromado decorativo se debe tener especial interés en mantener constantes todas las variables; se deben realizar análisis del contenido de ácido crómico o ácido sulfúrico; esto se efec-

tuará con frecuencia, de manera que se puedan notar los posibles desequilibrios de la solución del baño.

Baños con catalizadores.- Estos baños tienen las ventajas siguientes:

a) incrementan la eficiencia de la corriente en el cátodo, b) incrementan la activación sobre el níquel y el acero inoxidable, c) se mejora la calidad del recubrimiento cuando se emplea densidad de corriente baja, d) se mejora el abrillantado, e) se puede emplear para diferentes tipos de aplicaciones de cromado decorativo.

Las formulaciones de mezclas catalíticas contienen ácido crómico, iones de sulfato y fluosilicato, los cuales funcionan como agentes activantes. Los baños tipo normal y los que contienen catalizadores tienen en común que ambos contienen ácido crómico e iones sulfato. La mayor parte de las precauciones tomadas para los baños normales, son aplicables para los baños catalíticos. Como en el caso de los baños tradicionales, para las mezclas catalíticas se tienen los mismos problemas que para las soluciones con concentraciones de cromo bajas, medias y altas. Una vez que se tienen las condiciones de operación óptimas, éstas se deben mantener, para prevenir posibles fallas en las áreas en que se tengan densidades de corriente baja o el quemado del cromo con densidades de corriente alta.

Debido al costo de los reactivos de las mezclas catalíticas, es más conveniente trabajar con soluciones menos concentradas, sin embargo si se tiene cuidado en evitar pérdidas por arrastre durante el enjuagado o se poseen procedimientos para recuperar el ácido crómico, se pueden emplear soluciones concentradas.

Baño para cromado sobre microgrietas.-Para este tipo de cromado, se acostumbra emplear dos etapas sucesivas. La solución del primer baño puede ser de composición convencional o de tipo especial. Cuando se tiene una superficie ranurada, se emplea en el cromado un tiempo de ocho

minutos, aunque también es común emplear tiempos de cinco a seis minutos. Se puede variar la corriente, con lo que se obtiene mayor velocidad de cromado. Para la segunda solución de cromo el contenido de ácido crómico es menor y debe tenerse en el baño iones de fluosilicatos el tiempo de duración del cromado es parecido al de la primera solución (5 a 8 minutos), en este baño también se puede variar la corriente y las condiciones del baño se determinan por la naturaleza de las partes tratadas. Para las piezas que tienen ranuras profundas, se requieren soluciones con alto contenido de ácido crómico y fluoruro y menor contenido de sulfato. Sin embargo, se deben considerar los factores que intervienen para obtener el espesor deseado y los que influyen en la formación de microgrietas, por ello las condiciones se establecen de acuerdo a la operación de las partes procesadas.

Temperatura del baño de cromado.- Las soluciones de cromado requieren un balance preciso entre la temperatura, la densidad de corriente y la composición de la solución. La temperatura exacta para cualquier tipo de cromado, depende de la composición de la solución y de la densidad de corriente.

Las temperaturas de cromado más usuales varían entre 38.00C-60C.

Cuando se tienen variaciones bruscas en la temperatura, se puede ocasionar que se tenga un porcentaje alto de piezas rechazadas y causar operaciones de limpieza y recromado muy costosas.

Densidad de corriente en el cromado.- Cuando se opera con sulfato en baños normales, se tienen densidades de : .11amp./cm² - .17 amp./cm². Se acostumbra que para soluciones que mantienen una temperatura de 38.00°C se aplique una densidad de corriente de .11 amp/cm². Cuando se opera a 54.00°C se requiere una densidad de corriente de .32 amp/cm². La selección de la densidad de corriente depende de la complejidad del artículo tratado, el equipo disponible y otras variables. Una vez

establecida la densidad de corriente se debe tener cuidado en mantenerla.

Cuando se cambia la relación de ácido crómico-sulfato, se requiere efectuar un ajuste en la densidad de corriente. Si se aumenta el contenido de sulfato, se debe aumentar la densidad de corriente, de manera que se abarquen las áreas que tienen densidad de corriente baja. Si se disminuye el sulfato, se disminuye la densidad de corriente para evitar que se quemen las áreas con densidad de corriente alta. Un incremento o disminución en la temperatura, puede requerir que se aumente o disminuya la densidad de corriente.

Cuando se aumenta el contenido de ácido crómico, se usan densidades de corriente más elevadas. Es posible que al emplear soluciones concentradas, se pueda cromar con mayor rapidez.

Anodos para el Cromado.- La función que desempeñan los ánodos en el baño de cromado, es la de conducir la corriente en la solución. Los ánodos se fabrican con plomo o aleaciones de plomo.

Los ánodos de plomo puro, son atacados por la solución del baño, originando la formación de lodos compuestos por cromato de plomo. Por lo anterior es impráctico emplear plomo puro. Durante el cromado se forma sobre el ánodo peróxido de plomo, el cual minimiza la corrosión. La capa de peróxido favorece la oxidación de cromo trivalente en el ánodo. El recubrimiento protector de peróxido se puede formar intencionalmente mediante tratamiento anódico, empleando como electrolito ácido sulfúrico.

Con el fin de reducir el ataque del ácido crómico sobre el ánodo, se emplea una aleación de plomo que contiene entre 6%-8% de antimonio. En las soluciones en que se emplean fluoruros, se emplean aleaciones de plomo con un 4%-7% de estaño.

Para obtener una mayor eficiencia de recubrimiento, los ánodos deben estar colocados adecuadamente con respecto a la pieza que se está tratando. Dado que las sales inscrustadas en los ánodos tienen conductividad baja, se deben eliminar mediante la limpieza con cepillos o con soluciones alcalinas. La función del ánodo no es únicamente la de conducir corriente, sino que también la de oxidar el cromo trivalente a cromo hexavalente. Para lograr lo anterior, el ánodo tendrá el área suficiente para proporcionar la densidad de corriente óptima, que permita efectuar la oxidación necesaria para mantener el baño en equilibrio.

Cuando el área del ánodo es demasiado pequeña, se puede tener un sobrecalentamiento del baño de cromo.

Si se desean ánodos que proporcionen área máxima, se pueden usar los de tipo corrugados, acanalados, estriados o de bordes múltiples. Los ánodos con sección circular son los más usados debido a que pueden conducir el máximo amperaje con el voltaje más bajo. El hecho de no tener áreas inactivas en este tipo de ánodo, minimiza la formación de películas de cromato de plomo, con lo que se reduce el mantenimiento. Cuando el peso del ánodo represente un problema, se pueden emplear ánodos huecos, con lo que se reduce el peso de un 25% a 40%; sin embargo con esto se disminuye la capacidad para conducir corriente. El contacto del ánodo con la barra conductora, se efectúa con una conexión de cobre. Además de cobre se puede usar níquel, cobre recubierto con níquel y plomo recubierto con cobre. Tanto la conexión de cobre como la parte superior del ánodo, se recubren con plásticos, con lo cual se protegen contra la corrosión.

Control de la distribución de corriente en el cromado.- Para el tratamiento de cromado decorativo es de suma importancia para la apa-

riencia de la pieza, que el depósito tenga un brillo uniforme y uniformidad en el recubrimiento. La manera de sostener las piezas juega un papel importante para obtener resultados satisfactorios. Para muchas aplicaciones el hecho de tener enganchamiento adecuado disminuye los costos al minimizar el número de piezas rechazadas. Algunas piezas que tienen formas especiales presentan problemas para poder proporcionarles la corriente adecuada. La densidad de corriente en las piezas es mayor en las esquinas y áreas saliente y es menor en áreas huecas, distantes del ánodo. Con la variación de la densidad de corriente, se tienen diferentes eficiencias en el cátodo, lo cual ocasiona que no se tenga un cromado uniforme, éste se queme o en algunas áreas no se crome. Los problemas anteriores se pueden subsanar empleando los ganchos adecuados y empleando las técnicas de protección siguientes:

- 1.- Cuando se manejan piezas cóncavas, separar bastante los ganchos.
- 2.- Aumentar la distancia entre el ánodo y las piezas.
- 3.- Proteger las partes salientes.
- 4.- Orientar las áreas de densidad de corriente baja, hacia la periferia del portaobjeto (ganchos)
- 5.- Las partes que se encuentran más al centro del gancho, se deben acercar más a los ánodos que las partes que están en la periferia.

Se puede mejorar el recubrimiento en áreas de densidad de corriente baja, aumentando el amperaje. El ciclo de aumento de amperaje es de poca duración, para evitar que se queme el área del metal. Después de esto se continúa la operación a condiciones normales.

Protector de corriente.- Sobre el gancho portaobjetos se puede montar un protector de corriente, el cual desvía el exceso de corriente de las áreas de densidad de corriente alta, en otros casos introduce corriente adicional en áreas de densidad de corriente baja. La posi-

ción y el tamaño de los protectores son de suma importancia y se establecen experimentalmente..

EQUIPO PARA CROMADO DECORATIVO

Tanques.- Los tanques de cromado se pueden fabricar de acero y forrarse con los materiales siguientes:

- 1.- Materiales flexibles, tales como fibra de vidrio o de cloruro de polivinilo, en forma laminar o de espuma.
- 2.- Aleaciones de plomo.
- 3.- Ladrillo resistente al ataque de los ácidos.

Los recubrimientos con aleaciones de plomo tienen un espesor aproximado de 3.18 mm; los plásticos de 2.38 mm-4.76 mm; los ladrillos de 63.5 mm-114.3 mm. En la actualidad se está dejando de usar ladrillo y se está incrementando el uso de plásticos, particularmente para los baños que contienen aniones de fluor, el cual ataca al plomo y al ladrillo.

Los revestimientos de caucho se usan para proteger los lados o el fondo de los tanques forrados con plomo. Cuando se usa plomo se puede tener problemas de bipolaridad.

Calentamiento.- Los tanques de cromado se pueden calentar externa o internamente. Para tanques pequeños el calentamiento se realiza con serpentines calentados con vapor o introduciendo calentadores eléctricos; para tanques grandes se efectúa el calentamiento de tipo externo mediante el empleo de cambiadores de calor.

Los serpentines para calentamiento interno se construyen con plomo o sus aleaciones (con un 4% de Sn o un 6% de Sb) o de tantalio; el titanio se usa en baños que no contienen iones de fluor. Los calentadores que funcionan por inmersión se recubren con cuarzo. Los cambiadores de calor se construyen de tantalio, aleaciones de plomo, -

hierro colado, con alto contenido de silicón o vidrio de alta resistencia. Es conveniente usar tántalo cuando se tienen soluciones con iones de fluor.

Mantenimiento.- Se debe tener un mantenimiento adecuado del equipo eléctrico y mecánico. Para los programas de mantenimiento en procesos de cromado se deben efectuar las actividades siguientes:

Diariamente

- 1.- Llenar el tanque de cromado con solución proveniente de los tanques de recuperación del agua de enjuagado.
- 2.- Agitar la solución empleando aire a baja presión.
- 3.- Revisar el contenido de ácido crómico, sulfato y aditivos antirociadores; agregar las cantidades de reactivos necesarias para restablecer las condiciones deseadas.
- 4.- Inspeccionar el estado de los soportes y realizar las reparaciones que se requieran.
- 5.- Revisar la conexión eléctrica a tierra, de manera que el circuito esté limpio.
- 6.- Inspeccionar el forro del tanque.
- 7.- Al iniciar las operaciones poner cátodos de prueba y electrolizar la solución al voltaje máximo durante 15 min. 30 min.

Semanalmente

- 1.- Revisar el contenido de catalizadores y agregar las cantidades necesarias

Mensualmente

- 1.- Revisar el contenido de hierro en la solución.
- 2.- Limpiar y enderezar los ánodos.
- 3.- Revisar el contenido de cromo trivalente.

Anualmente

- 1.- Recalibrar todos los amperímetros.

- 2.- Revisar y ajustar todos los medidores de temperatura.
- 3.- Limpiar y reparar las partes no pertenecientes al sistema de cromado, tales como campanas de extracción de los gases provenientes de las tinas de cromado, tubería de extracción de los mismos, etc.
- 4.- Bombear fuera del tanque, la solución de cromado y eliminar los lodos, revisar y limpiar el tanque y los serpentines de calentamiento, desconectar todas las conexiones de las barras conductoras, limpiar, limar y volver a conectarlas. Revisar los ánodos, limpiarlos, enderezarlos o reemplazarlos.

CROMADO DURO

El cromado duro (conocido también como industrial o cromado de ingeniería) difiere del cromado decorativo en lo siguiente:

- 1.- Los depósitos de cromo duro tienen la finalidad de restaurar piezas pequeñas o mejorar la resistencia al desgaste, a la abrasión o a la corrosión, no importando mejorar la apariencia.
- 2.- El espesor del depósito de cromo duro varía de .0025 mm a .508 mm (para ciertas aplicaciones, se tienen espesores mayores), en tanto que para cromado decorativo rara vez se excede el valor de .0025 mm.
- 3.- Salvo en casos especiales, el cromado duro se aplica directamente al metal base; en tanto que el cromado decorativo se aplica sobre superficies recubiertas con níquel o con níquel y cobre.
- 4.- En tanto que para el cromado decorativo se tienen poros, en el cromado duro esto no sucede, pero se pueden tener microgrietas.

Usos principales.- El uso principal del cromado duro es para reparar piezas, proporcionar resistencia al desgaste, mejorando las características, de las herramientas.

Factores a considerar en la aplicación de cromado duro.- Para decidir

si se aplica este tipo de tratamiento, es necesario tomar en consideración lo siguiente:

- 1.- La dureza y resistencia proporcionada por el cromo.
- 2.- El espesor deseado.
- 3.- La forma, tamaño y construcción de la pieza a recubrir, el metal de que está hecho.
- 4.- El tipo de protección que requieren las piezas que se croman.
- 5.- Las necesidades dimensionales (en caso de que se desee o no someter la pieza a acabado mecánico y esto se ajuste a las tolerancias permitidas).
- 6.- La cantidad de piezas a tratar.

Dureza.- En términos generales, la dureza no es un factor determinante al efectuar el cromado duro. Sin embargo es necesario considerar la dureza del metal base, ya que éste representa el soporte para el recubrimiento.

El tamaño.- Con frecuencia, las piezas muy grandes se deben tratar por secciones, se pueden rotar de manera que solamente una porción de ellas esté en un momento dado sumergidas en el baño de cromado. Este método se ha empleado para cromar cilindros muy grandes (de diámetro mayor a 3.66 metros y longitud superior a 18.3 metros). Es importante al emplear la técnica antes indicada que toda la superficie a cromar se humedezca con la solución del baño de cromado, en tanto esté en contacto con la atmósfera.

Las superficies de los ejes de cigueñales y los cilindros en los cañones navales, se someten a tratamiento de cromado para adquirir dureza.

Metal base.- La mayor aplicación del tratamiento de cromado duro se efectúa sobre piezas hechas de aleaciones ferrosas; sin embargo en numerosas aplicaciones aero-espaciales se requiere cromar las pie-

zas de aluminio.

Desde el punto de vista de procedimiento, el tratamiento de cromado duro se puede aplicar al acero sin considerar la dureza de su superficie o su composición química.

De igual modo, el hierro colado se puede cromar con diferentes niveles de dureza, considerando que su superficie es capaz de conducir la corriente requerida y que no tiene muchas oquedades, picaduras, ni cantidades excesivas de silicatos.

BAÑO DE CROMADO

En los baños de cromado duro la fuente que proporciona el metal es el ácido crómico. Sin embargo, el cromo no se deposita en tanto no se posea un catalizador; si se tiene poco o mucho catalizador no se deposita el cromo metálico. El tipo de catalizador aplicable a los baños de cromado son los que proporcionan aniones ácidos, entre ellos se encuentran el sulfato. El empleo de iones de fluor presentes en radicales de ácidos complejos, mejora las condiciones de operación del baño.

Observando esta diferencia en los tipos de catalizadores, se encuentra que existen básicamente dos tipos de baño, los que contienen sulfato y los que contienen iones de fluor.

Baños convencionales con sulfato.- La composición de los baños convencionales catalizados con sulfato, tienen gran aplicación y variación, considerando que la relación en peso del ácido crómico y el radical sulfato está en la escala de 75-1 y 100-1. El poder óptimo de recubrimiento se obtiene en la escala de 90-1 y 100-1; sin embargo en la escala de 75-1 y 90-1 se obtienen depósitos más brillantes y se puede usar mayor densidad de corriente.

Se han empleado con éxito soluciones con un contenido de ácido crómico de 52.34 g/l. Sin embargo tales soluciones son muy susceptibles

a contaminarse, además tienen una resistencia eléctrica muy alta, y requieren voltajes de operación muy altos.

Los baños con concentraciones bajas de ácido crómico, se emplean ampliamente en el cromado duro debido a que croman con mayor rapidez que los de soluciones con alta concentración y además minimizan las pérdidas por acarreo.

Los baños con altas concentraciones, tienen la ventaja de ser menos sensitivos a los cambios de concentración; son más fáciles de controlar y tienen mayor poder de recubrimiento, además son más conductivos, por lo que se pueden operar con voltajes más bajos.

Si se tienen limitaciones en la cantidad de energía disponible y el voltaje máxima disponible no excede a 6 volts, es preferible operar con soluciones con conductividad alta, cuya concentración varía entre 299 g/l y 403.75 g/l de ácido crómico, aunque la eficiencia de la corriente es menor que para soluciones menos concentradas, la disminución en la eficiencia de la corriente se compensa con el incremento de la densidad de corriente debido a una conductividad mayor. Las mejores escalas de operación se obtienen cuando se trabaja con concentraciones de 194 g/l a 299 g/l de ácido crómico. Dentro de éste la eficiencia de corriente más alta, se obtiene con la concentración de 194.0 g/l, mientras que la mejor conductividad se obtiene con 299 g/l.

Baños con iones fluor.- Las soluciones que contienen fluor cuando se encuentran bajo las mismas condiciones que los baños convencionales tienen conductividades similares, pero su eficiencia de corriente es más alta. Con los baños que contienen iones de fluor se puede incrementar la producción entre un 40% y un 60% con respecto al baño convencional, debido a la mayor eficiencia de corriente y a la habilidad de operar con densidades de corriente mayores sin que se tengan

efectos dañinos sobre el depósito.

Una de las limitaciones de baño con iones de fluor es que puede dañar las superficies no cromadas, en las que se tiene densidad de corriente baja. Esto se puede evitar cubriendo las superficies que no se croman.

Control de la solución.- Los diferentes tipos de baños, deben estar sujetos a análisis químicos practicados con cierta periodicidad, con lo cual se controla la composición del baño. El control de la solución se puede simplificar si se lleva un registro de los cambios sufridos por el baño durante su uso. El cambio en la composición depende del número de amperes-hora de la corriente que se pasa a través del baño y de las pérdidas por arrastre. Las pérdidas por evaporación causan cambio en la concentración de 2% a 5% en el transcurso de un día de operación.

En ocasiones se tiene que el cambio en la composición del baño es proporcional al contenido de ácido crómico. Por lo anterior se tiene que al determinar el contenido de ácido crómico, es necesario agregar cantidades de éste, así como de los otros componentes de baño, para mantener las condiciones requeridas en la formulación.

Es necesario efectuar un análisis completo de la solución en intervalos de tiempo más o menos largos (dependiendo de la producción se pueden hacer semanal o mensualmente) y con los resultados obtenidos balancear las concentraciones de reactivos.

Contenido de ácido crómico.- Se puede determinar empleando un hidrómetro, el cual se calibra para los datos de concentración. Cuando se usa el hidrómetro en grados Baumé se emplean tablas de equivalencia para encontrar la concentración en gramos/litros. Cuando las impurezas ocasionan que las lecturas sean erróneas, periódicamente se pueden efectuar análisis químicos y anotar las diferencias que existen entre la concentración determinada por el análisis y la tomada en la

lectura del hidrómetro. Con lo anterior se corrige la lectura tomada en el hidrómetro. Cuando se nota que la concentración leída en el hidrómetro discrepa de la determinada por análisis en un valor de 30 g/l a 37 g/l, se debe purificar el baño. Esto se puede hacer vaciando el baño y agregando solución nueva que lo reemplace. }

Sulfato.- Para determinar el contenido de sulfato se puede emplear el método gravimétrico o cuando no se desea gran exactitud, emplear el método por centrifugación.

Contaminación del baño.- Es recomendable que los baños de cromado se mantengan libres de cantidades excesivas de contaminantes. La presencia de cobre, hierro o cromo trivalente puede ocasionar la disminución de la conductividad y que para que se produzca una determinada densidad de corriente se necesite un voltaje de operación más alto. La formación de cromo trivalente puede ser debido a descomposición orgánica, pero más comúnmente a que se tienen relaciones de áreas ánodo-cátodo demasiado pequeñas. El cromo trivalente se puede reoxidar a cromo hexavalente mediante electrolisis de la solución a una temperatura entre 60°C y 65.5°C , teniendo una relación de áreas de ánodo-cátodo de 30-1, empleando una densidad de corriente en el cátodo de $.62 \text{ amp/cm}^2$ se requieren alrededor de 200 amp/hora para 3.785 litros y con ello reoxidar cromo trivalente que se encuentra en una concentración de 15 g/l, esta operación se puede efectuar en los períodos de descanso de fin de semana.

Para eliminar el cobre, hierro y otros contaminantes, es necesario deshacerse de una parte o de toda la solución del baño.

Con la presencia de impurezas, además de la reducción de la conductividad del baño, también se reduce la eficiencia de la corriente.

Con un contenido de 11.2 g/l de hierro, se reduce la eficiencia de corriente en un 30%.

CONTROL DEL PROCESO

Además de la composición del baño, las variables que se deberán controlar para obtener un tratamiento adecuado, son la densidad de corriente en los ánodos y la temperatura del baño.

Ánodos.- A diferencia de otros baños de plateado, en los cuales se usan ánodos solubles, en el baño de cromado se opera con ánodos de plomo que son insolubles, por ello se debe agregar ácido crómico para proporcionar los iones de cromo. Durante la electrólisis se forma sobre los ánodos de plomo un recubrimiento de peróxido de plomo, el cual tiene una coloración café oscura; cuando los ánodos de plomo tienen recubrimientos entre anaranjado y amarillo, se tienen deficiencias en el paso de corriente. Es necesario limpiar los ánodos y sus ganchos si se desea una operación eficiente.

Entre los materiales empleados para la fabricación de los ánodos, se tienen el plomo antimonial (93% plomo y 7% Sb) y la aleación plomo-estaño (93%Pb-7% Sn). Estas aleaciones minimizan la formación de cromo trivalente. Cada ánodo deberá tener la suficiente área transversal que evite el calentamiento. El extremo de cada ánodo debe estar separado del fondo de la cuba del baño, cuando menos 15.24 cm.

Para los baños fluorados se deberán usar ánodos más pesados que los empleados en los baños convencionales, esto es para que puedan conducir mayor corriente sin sobrecalentarse. Debido a que los baños fluorados son más corrosivos, se deben emplear ánodos de plomo-estaño, con un contenido de 4% a 7% de estaño.

Conductividad.- La conductividad del baño de cromado está determinada por la concentración de ácido crómico. Las concentraciones mayores a 246.74 g/l requieren voltajes de operación más bajos; sin embargo, la eficiencia de corriente disminuye a mayor concentración de ácido crómico. Los baños con concentraciones menores a la indicada,

no tienen aplicación práctica a menos que se disponga de energía con un voltaje entre 9 volts y 12 volts.

Densidad de corriente y eficiencia.- La eficiencia de la corriente del cátodo varía con la densidad de corriente y la temperatura del baño. La eficiencia aumenta al aumentar la densidad de corriente y disminuir la temperatura. Estas variables tienen gran importancia en la apariencia y dureza del depósito. Con condiciones de temperatura alta, se obtienen depósitos lechosos, opacos y blandos, debido a que se disminuye la eficiencia de corriente, a no ser que se aumente la densidad de corriente.

Rapidez de depósito.- El tiempo varía en función de la densidad de corriente.

Temperatura.- La temperatura afecta tanto a la conductividad como a la energía requerida. Si se tienen limitaciones en la cantidad de energía eléctrica, se puede obtener un cromado satisfactorio con temperaturas bajas (43.00°C a 49.0°C) ; si se tiene la energía eléctrica requerida, es ventajoso trabajar con temperaturas superiores a 66.00°C , debido a que se aumenta la rapidez de depósito y se mejora la durabilidad y adherencia del depósito. Cuando se trabaja con temperaturas entre 43.00°C - 49.0°C se requieren densidades de corriente de $.08 \text{ amp/cm}^2$ a $.31 \text{ amp/cm}^2$; con temperaturas entre 60°C y 66.0°C , se pueden emplear de $.47 \text{ amp/cm}^2$ - $.62 \text{ amp/cm}^2$ y de ser necesario se pueden emplear densidades de $.78 \text{ amp/cm}^2$ - $.93 \text{ amp/cm}^2$. Debido a la influencia que tiene la temperatura en la rapidez de depósito, es conveniente tener un control estricto de ella.

La temperatura se puede controlar manualmente o automáticamente. Con los controles manuales se tienen muchas limitaciones y depende de la experiencia del operador. Con el control automático se tiene mayor seguridad y resulta más económico.

Con el control automático es importante que el termostato se coloque en los lugares en que se pueda notar con facilidad los cambios de temperatura. Se debe evitar que el termostato esté muy cercano a tuberías de calentamiento o enfriamiento y objetos empleados para calentamiento eléctrico.

EQUIPO

Tanques.- En la fig. 2-1 se tiene el arreglo de un tanque para cromado.

La mayor parte de los tanques para cromado se fabrican de acero y se forran con un material resistente a los ácidos. La aleación de plomo-antimonio proporciona una excelente resistencia a la corrosión del ácido crómico. También se emplea con buenos resultados la aleación de plomo-estaño, pero tiene el inconveniente de ser muy cara. Entre los materiales que se pueden emplear para recubrir los tanques, se encuentra el ladrillo resistente al ataque de los ácidos; debido a que es un aislante eléctrico, tiene la ventaja respecto a los metales, de reducir posibles pérdidas de corriente.

En algunas instalaciones se combinan forros de plomo o plástico con recubrimientos de ladrillo. Cuando el tanque contiene soluciones con fluoruros, el forro de ladrillo sólo sirve durante cierto tiempo. Entre los plásticos empleados para forrar tanto en baños con sulfato como con iones de fluor, se encuentra el cloruro de polivinilo, el cual se usa siempre y cuando la temperatura sea menor a 66.00°C .

Calentamiento y enfriamiento.- Los serpentines para calentamiento con vapor o los serpentines de enfriamiento, se pueden fabricar de aleaciones de plomo-antimonio, plomo-plata o tantalio. Estos serpentines se colocan sobre las paredes del tanque, detrás de los ánodos. Para calentamiento del ácido crómico, es conveniente usar calentadores eléctricos recubiertos con cuarzo. Dado que el cuarzo es frágil,

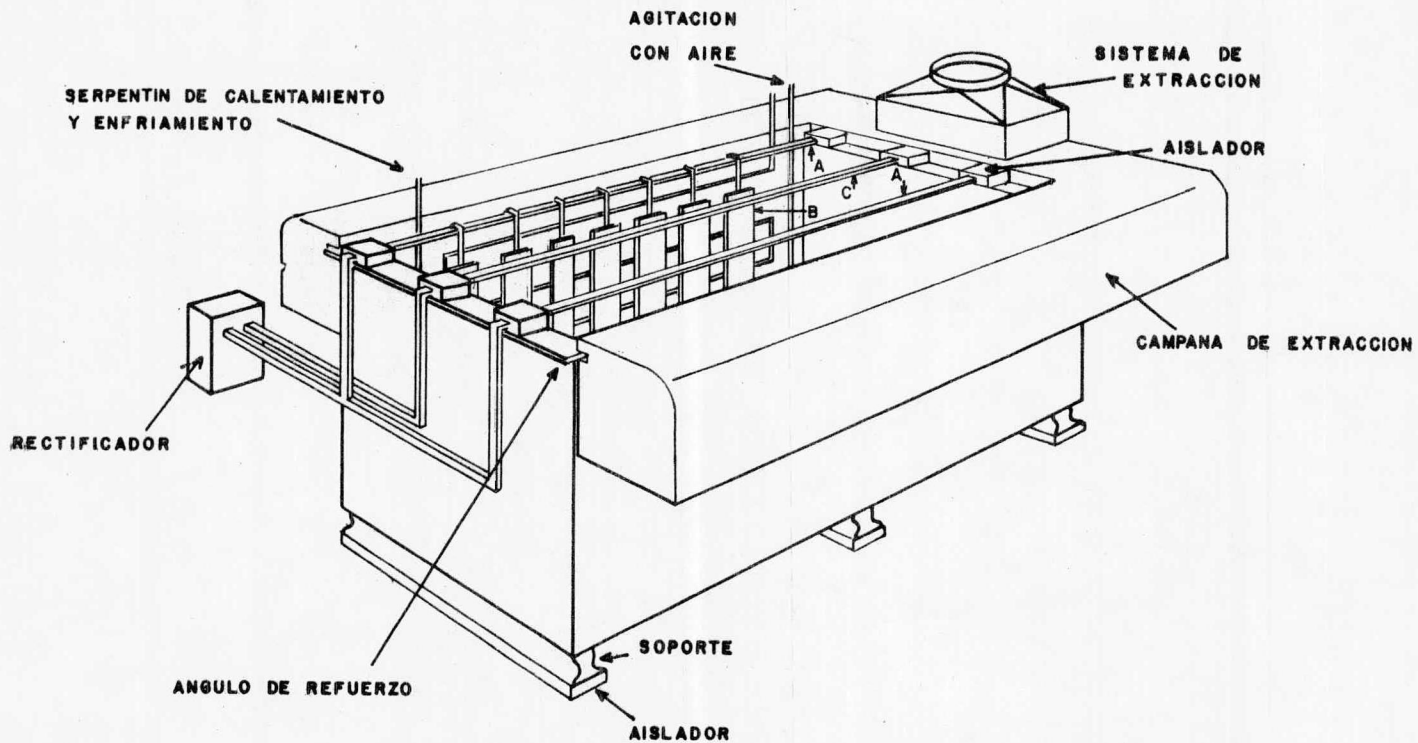


FIG 2-1 TANQUE DE CROMADO

se deberá manejar con cuidado. Otros calentadores por inmersión se recubren con plomo o tantalio.

En algunas ocasiones es factible calentar y enfriar el baño de ácido crómico, conduciendo el líquido a un tubo concéntrico o a un intercambiador de calor de tubo localizado fuera del baño de cromado. Cuando se emplea intercambiador de calor de tubo, es preferible fabricarlo de tantalio.

Para planear el control de la temperatura, se debe seleccionar el volumen de solución que se requiere para el baño de cromado. Esto se puede hacer considerando que se requieren 3.785 litros para 50 watts de potencia de cromado. Alrededor de un 60% de esta energía (30 watts) produce calor y sirve para mantener la temperatura de la solución que se encuentra en un tanque sin aislamiento. Para las aplicaciones de energía mayores a 50 watts para 3.785 litros se debe aplicar enfriamiento al baño.

Agitación.- El baño de cromado se debe agitar periódicamente y especialmente cuando empieza a funcionar, esto evita la estratificación en la distribución de la temperatura. Cuando la agitación es manual, se puede emplear una rueda con paletas. Para la agitación mecánica se requiere un agitador eléctrico, el cual tiene su aspa recubierta con un plástico. El aire se puede emplear en la agitación, pero se debe evitar que el aceite empleado en la bomba impulsora se introduzca en la corriente de aire. Para distribuir el aire en la solución se puede emplear un tubo hecho de plomo o de cloruro de polivinilo. Para mayor seguridad del baño se debe filtrar el aire.

Varillas y aisladores.- Las varillas de los ánodos y los cátodos se fabrican de cobre y tienen forma redonda o rectangular. Para evitar que se pandeen debido al peso de los ánodos, dichas varillas deberán tener los soportes adecuados. El tamaño de las varillas se selecciona

de manera que se permita el paso de 1000 amp. por cada 6.45 cm^2 de sección, aunque también se debe considerar la resistencia mecánica para soportar la carga.

Para sostener los ánodos y cátodos, se emplean en los bordes de los tanques soportes de ladrillo, porcelana o plástico. También se pueden emplear soportes metálicos, siempre y cuando se coloque un aislante eléctrico entre el tanque y la barra conductora.

Fuente de energía.- En la actualidad la fuente de energía más usual es el rectificador, aunque se pueden usar los dínamos o moto-generadores, los cuales son útiles cuando se desea corriente directa de bajo voltaje.

Originalmente, los rectificadores eran de óxido de cobre o del tipo de sulfuros de cobre-magnesio, sin embargo se han sustituido por rectificadores de selenio, germanio y silicón. Este último tiene la ventaja de ser altamente resistente a sobrecargas y requiere poco espacio. Los rectificadores de selenio y germanio dan una eficiencia excelente (90%-95%), pero tienen la desventaja de ser relativamente susceptibles a las sobrecargas.

Se puede operar con una fuente de energía que proporcione 6 volts, sin embargo es deseable que se pueda disponer de voltajes de 9 a 12 volt. Para el cromado se requiere un rectificador de onda entera, con entrada de 3 fases y control total, dando una variación de voltaje de un 5% sin que se tenga interrupción de corriente.

Enjuagado.- Al enjuagar las piezas se evita que se manchen o decoloren, cuando se efectúa un enjuague deficiente se puede ocasionar la contaminación de las soluciones de las etapas posteriores.

Es recomendable efectuar el enjuagado en forma múltiple, esto es realizar varios enjuagues. Después que las piezas han sido cromadas, se enjuagan en un tanque en el que se pueda recuperar parte del baño

de cromado que se pierde por arrastre. Posteriormente al enjuague en el tanque de recuperación, las piezas se enjuagan en tanques que contienen, uno agua fría y el otro agua caliente, el agua cae en forma de cascada del tanque de agua caliente al de agua fría. Cuando esto se efectúa a contracorriente se requiere únicamente de $1/3$ a $1/2$ de la cantidad de agua requerida para dos tanques de enjuague separados. Los tanques de enjuague que contienen agua fría, se pueden recubrir con cloruro de polivinilo. Los tanques de enjuague que contienen agua caliente se pueden construir de acero al carbón y recubrirlos con plomo. En la construcción de los tanques antes mencionados, también es factible emplear fibra de vidrio reforzada con poliéster.

Mantenimiento.- Considerando un tipo de programa empleado en el mantenimiento de tanques de cromado que tienen serpentines. Este programa únicamente se puede usar como guía, ya que las condiciones particulares determinan los requerimientos exactos. La rapidez de la variación de los constituyentes del baño, depende del volumen de la solución, la manera de operar el baño y el tipo de trabajo.

Entre las actividades a realizar están:

Diariamente se debe revisar la temperatura, la concentración del baño, esto midiendo la densidad. Se deben limpiar las barras de conducción, de corriente eléctrica y sus conexiones, semanalmente efectuar análisis del contenido de ácido crómico y sulfato, revisar las conexiones de los cables para la capacidad de corriente conducida. Mensualmente efectuar la limpieza del tanque mediante decantación o filtración.

Cada 6 meses revisar la existencia de posibles defectos en los forros. Limpiar e inspeccionar el rectificador o la unidad moto-generadora. Cuando sea necesario analícese el contenido de cromo trivalente

hierro, níquel, cobre y cinc.

Ganchos y soportes fijadores de piezas.- Aunque el diseño de los ganchos y los métodos de traslado son muy variables, se tienen básicamente dos tipos de ganchos. Uno de ellos consiste en una barra altamente conductora sobre la cual se colocan los soportes adecuados para sostener las piezas a cromar; el gancho corresponde al cátodo del circuito. El otro tipo de gancho consta de dos elementos, el cátodo y el ánodo: la pieza se sostiene del cátodo, éste a su vez está unido al ánodo, pero existe una separación entre ellos. Para evitar que la sección del gancho que está en contacto con la solución cromadora sufra el ataque de ésta o haya depósito de cromo, se recubre con un material no conductor, como lacas especiales o recubrimiento plástico. Para cromar piezas cilíndricas se emplean soportes fijadores que permitan que solamente una porción del cilindro se sumerja en la solución cromadora y el contacto de corriente se proporciona por una barra de cobre.

Cromado en barriles.- Aunque su uso principal es para el cromado decorativo, el cromado en barriles también se emplea para el cromado duro. En tanto que para el cromado decorativo el tiempo de residencia en el baño es de 5 y 10 minutos, para el cromado duro son al menos 30 minutos dependiendo del espesor deseado.

Para efectuar el depósito de cromado duro empleando barriles, se requiere una relación de reactivos en el baño, mayor a la empleada en el tanque con serpentín; este proceso resulta práctico en los casos en que se usan baños con iones de fluor. Otros requisitos son que el barril pueda servir como el cátodo y tener un ánodo en su interior. Las partes que se croman forman una capa en el interior del barril y se croman simultáneamente con él.

Las temperaturas empleadas son relativamente bajas (25°C - 35°C) y las

velocidades de cromado son lentas (máximo 2.54×10^{-4} cm por hora) la corriente varía de acuerdo al tamaño de la carga y el tipo de piezas y se determina en forma empírica. Se requiere una fuente de energía cuando menos 12 volts. La velocidad de rotación del barril es generalmente de 1/2 r.p.m. Se puede usar el tipo lote y el continuo. Sin embargo el tipo lote permite que para el cromado duro se obtenga con facilidad el espesor deseado.

Las partes se deben mover libremente en el barril y debe evitarse que se entrelacen. Deben ser lo suficientemente pesadas para que se tenga un contacto eléctrico adecuado con el barril; las láminas con espesores menores a 3×10^{-2} cm son demasiado ligeras para tener un contacto adecuado. Las partes de roscaduras son las que se prestan más para someterse a este tipo de tratamiento. Otras piezas tratadas de esta manera son las máquinas eléctricas para rasurar, partes de máquinas de coser.

PREPARACION DE LA SUPERFICIE

La suciedad y películas que tienen las superficies ferrosas y no ferrosas, debe removerse de ellas antes de cromarlas.

Además de la limpieza, las superficies a cromar se someten a procesos de activación. Entre dichos procesos se tienen los siguientes: Ataque con ácido.- El acero se ataca con ácido antes de cromarse, con ello se mejora la adherencia en el depósito de cromo. El método más usual de este tipo de tratamiento es el anódico. Cuando se desea tener un terminado de alta calidad se efectúa un ataque ácido leve, lo cual se realiza por inmersión,

El acero se puede atacar con ácido en el baño de cromado, después que se ha alcanzado la temperatura de operación, por ello se emplea una inversión de corriente para que el acero se someta al ataque anódico en un tiempo de 10 segundos a un minuto (usualmente se em-

plean de 30 segundos - 1 minuto) con una densidad de corriente de $.16 \text{ amp/cm}^2$ - $.47 \text{ amp/cm}^2$ el voltaje varía entre 4 volts y 6 volts. Con este proceso se tiene la desventaja de que el baño se contamina con hierro proveniente de las piezas tratadas y con cobre de los conductores.

Otra alternativa para efectuar el ataque con ácido anódicamente, es que éste se lleve a cabo en baño de ácido crómico que no contenga sulfato y con una concentración de 120.00 g/l a 449.00 g/l de ácido crómico. La temperatura puede ser igual a la que se tiene en el área de trabajo o mayor a la temperatura del baño de cromado, esto depende de que la densidad de corriente y el tiempo se ajusten a la demanda que se tiene de las piezas que se están sometiendo al tratamiento. Para el ataque ácido se puede emplear una solución de ácido sulfúrico de peso específico entre 1.53 y 1.71, manteniendo una temperatura de 30°C (de preferencia menor a 25°C). El tiempo que dura el tratamiento puede variar de 30 a 60 segundos, con densidad de corriente de $.16 \text{ amp/cm}^2$ a $.47 \text{ amp/cm}^2$ y voltaje entre 4 y 6 volts, se emplea un tanque forrado con plomo y cátodos del mismo metal. Con el uso de la solución de ácido sulfúrico se pueden tener los problemas siguientes:

a).- Si no se tiene un buen enjuague después del tratamiento, se corre el riesgo de arrastrar ácido sulfúrico al baño de cromado y desbalancear la relación ácido crómico-sulfato; b) Cuando se manejan piezas de difícil manipulación, se corre el riesgo de que las partes que están expuestas al aire en períodos de tiempo relativamente largos se oxiden y que se tenga un mayor ataque ácido sobre las superficies.

Para acero con alto contenido de carbón, se puede usar una solución de ácido sulfúrico con concentración de 250 a 1000 gramos/litro con

temperatura igual o menor a 30°C y de preferencia menor a 25°C . Cuando se requiere un tiempo de residencia menor a un minuto, se puede emplear una densidad de corriente de $.16 \text{ amp/cm}^2$. Cuando se emplee una solución con alto contenido de ácido, densidad de corriente alta y temperatura baja (dentro de los márgenes ya especificados) se minimiza el ataque sobre el metal base y se produce una superficie pulida. La solución de ácido sulfúrico asegura la adhesión del depósito de cromo y proporciona uniformidad del cromado.

En algunos casos se puede emplear una solución de ácido nítrico al 5% empleando tiempos de inmersión de 5 seg. a 10 seg. posteriormente se enjuaga y después se someten las piezas a tratamiento con cianuro para eliminar el tizne. Aunque el tratamiento con ácido nítrico no requiere el uso de electricidad, el tratamiento con cianuro si lo requiere.

Electropulido.- Este proceso se usa para remover residuos de la superficie del acero trabajado en frío, con esto se mejora la resistencia a la adherencia y a la corrosión de la superficie recubierta. Este tratamiento elimina el óxido formado en el ataque con ácido y no se debe aplicar a partes que se someten a la tensión o fatiga crítica.

Metales no ferrosos.- El aluminio y otros metales después de someterse a tratamientos de limpieza antes de cromarse, forman con gran rapidez una película de óxido, dicha película deberá eliminarse antes de cromar el aluminio. El método más usual para la preparación de la superficie de aluminio, consiste en un tratamiento con zinc, seguido por el electrodeósito de una capa delgada de cobre de espesor $.00508 \text{ mm}$. Las partes de aluminio que se emplean en sistemas hidráulicos requieren que antes de cromar la superficie de aluminio, se recubra con una película de níquel, con lo cual se obtiene resistencia a la corrosión de las secciones que no están sumergidas en

el fluido hidráulico, se requiere un espesor de níquel mínimo de .0127 mm. Este tipo de tratamiento se puede emplear también para partes de acero. Sobre las aleaciones de titanio también se forma una capa de óxido que es muy estable y dificulta el cromado. Este metal se puede pretratar con níquel .

III.- EFECTOS DE LOS CROMATOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE

EFECTO DEL CROMO EN LA VEGETACION

Hay muy poca información disponible sobre los efectos del cromo en las plantas. En general, concentraciones bajas de cromo en el agua o la tierra parecen ser benéficas o posiblemente aún esenciales para las plantas, mientras que concentraciones mayores pueden resultar tóxicas. Los efectos varían con las especies y con el compuesto específico del cromo.

En plantas acuáticas, el cromo hexavalente a .03-64 ppm impide el crecimiento de algas, mientras que concentraciones más bajas estimulan el crecimiento en algunos casos. El cromo hexavalente a 1-5 ppm en agua de mar reduce la fotosíntesis de algas marinas gigantes. En el caso de plantas terrestres, los efectos sobre el crecimiento al agregar cromo a la tierra dependen de la cantidad de cromo natural presente en la tierra. Los rendimientos de las cosechas han sido mejorados con la aplicación de cromo a las tierras en Alemania, Francia, Polonia y Rusia. La adición de sulfato crómico a la tierra a 600 g/ha (gramos/hectárea) mejoró el peso, tamaño y contenido de azúcar de las uvas en 21,18 y 23%, respectivamente, y aumentó el rendimiento a 205-245 kg/ha. La aplicación de un fertilizante conteniendo .43% de cromo resultó en crecimiento aumentado del lino cultivado en arena. El sulfato crómico aplicado a la mora en solución de 1:10,000 hace que aumente el tamaño del capullo de gusano de seda y que aumente el peso de la seda de los gusanos desarrollados con estas hojas en un 14-16%. El agregar acetato cromoso (0.05% o menos) a la tierra tuvo un efecto benéfico en zanahorias, cebada y pepinos. La aplicación de cromo (como alumbre) a 40 g/ha a una tierra que contenía cromo extraíble a sólo 65 µg/kg aumentó el rendimiento de papas de 32.7 a 46.5 tons/ha. Resultados similares se obtuvieron con chícharos, zanahorias y betabeles.

Pratt recientemente reportó que aplicaciones de dicromato de potasio a 30 y 100 g/m³ de tierra aumentaron el rendimiento de los pepinos; el cromo a 0.1 ppm en soluciones nutritivas benefició a la lechuga ligeramente; y el cromo agregado en 5 mg/kg a la tierra aumentó la proporción de nitrificación.

Sin embargo, Pratt citó un número de observaciones de efectos tóxicos del cromo a concentraciones más altas. Aunque el cromo a 75 ppm en la tierra no era dañino para los semilleros de naranja, la adición de cromo a 150 ppm era tóxica. El sulfato de cromo estimuló el crecimiento de las semillas de maíz en soluciones de cultivo conteniendo .5 ppm de cromo, pero a 5 ppm y más (o sea con un contenido mayor a 5 ppm) impedía el crecimiento. El crecimiento de tomates, avena, col y papas fue reducido por el cromo (como cromato) a 16 ppm. El cromo a 5 y 10 ppm en soluciones nutritivas produjo clorosis de hierro en plantas de avena, y a 15-50 ppm fue tóxica. El cromo (crómico o cromato) a 8 y 16 ppm produjo clorosis de hierro en la remolacha, y a 5 ppm (como cromato) fue tóxico al tabaco y a 10 ppm tóxico al maíz. En algunos casos, la toxicidad ha sido asociada con la concentración de cromo en los tejidos de las plantas. Por ejemplo, hojas de tabaco desarrollado en tierra serpentina, que normalmente tiene una alta concentración de cromo (posiblemente de alto porcentaje) pueden contener cromo a 14 ppm (peso seco) sin señales de toxicidad; pero a 18-34 ppm, los efectos tóxicos eran visibles. Las concentraciones de 175 ppm (peso seco) en las raíces no ocasionaban daños, pero a 375-410 ppm, los síntomas tóxicos se presentaron. En frutas, verduras y granos, no se encontró evidencia dañina con concentraciones casi de trazas alrededor de 14 ppm (tejido seco); pero se presentaron síntomas tóxicos en el maíz cuando las hojas contenían 4-8 ppm y en la avena cuando las hojas contenían 252 ppm.

El efecto sobre la vegetación circundante a un punto de descarga de cromo al aire, de origen industrial, sólo ha sido observado raramente. En los alrededores de una fábrica suiza de plateado de cromo, que arrojaba cromo hexavalente, se notaron quemaduras y necrosis de los vegetales y frutas y árboles ornamentales en un jardín comercial. A excepción de los vegetales foliosos, esas plantas recuperaron su vigor más tarde durante la temporada de crecimiento. La concentración de cromo en el tejido de las plantas varió desde menos de 1 hasta $9.8 \mu\text{g/g}$ de tejido. El contenido de cromo de la tierra era de $8.4-30 \mu\text{g/g}$ en la superficie y de $30-71 \mu\text{g/g}$ a una profundidad de 30 cm. En contraste, las áreas de control tuvieron concentraciones variadas de $1.1-1.9 \mu\text{g/g}$. En la región de una planta Sueca de aleación ferrosa, la concentración de cromo en el musgo *Hypnum cupressiforme* llegó hasta 12,000 ppm, comparada con un valor normal de 10 ppm. No se reportó ningún daño al musgo. Según M. Piscator (comunicación personal), la captación de metales por el musgo es independiente de las concentraciones de aquellos en el suelo y el agua del suelo. El musgo crece principalmente en las rocas y sus captaciones son completamente de material depositado. El musgo actúa como cambiador de iones y puede acumular grandes cantidades de metal sin perjuicio.

Un episodio agudo de daño a las plantas resultante de una descarga accidental de bicromato de sodio fue reportado en Japón en 1969. Alrededor de 2 Kg del material fueron esparcidos sobre una área de un radio de 0.2 Km en torno a la planta, produciendo una concentración en el aire de $50-150 \mu\text{g/m}^3$. Las hojas de las plantas de raíz mostraron manchas de color café a negro atribuida a concentraciones de más o menos $0.85-72 \text{ ppm}$ en el tejido.

En suma, parece que el cromo ejerce sus efectos, tanto benéficos como tóxicos, en las raíces de las plantas; de tal modo, la concentración

de cromo disponible en el agua y la tierra es el factor determinante. Al evaluar el papel del cromo en agua y tierra, la forma química del cromo y su solubilidad y concentración son los factores importantes. Además, debe darse consideración a la presencia de otras sustancias químicas en la tierra que pueden interactuar con el cromo en sus efectos sobre la vegetación, en forma notable el níquel, cobalto y magnesio. No hay información de la cual se pueda determinar la relación dosis-respuesta del cromo transmitido por el aire a la vegetación; de hecho, no se encontró información de la cual determinar si el cromo transmitido por el aire ejercía un efecto directo sobre las plantas aparte de la contribución indirecta de contaminación del aire a la tierra y el agua. La contribución del cromo transmitido por el aire al agua y la tierra parece ser inapreciable bajo circunstancias normales. La tierra natural generalmente contiene cromo a 5-3,000 ppm (media 40 ppm), y la tierra desprendida de rocas ultrabásicas o serpentinas contiene aún más grandes concentraciones. El contenido de cromo de la tierra puede ser aumentado por tratamiento con superfosfato que contiene cromo al 66-243 ppm y por la aplicación de fungicidas orgánicos y otras sustancias químicas. De tal modo, las concentraciones de cromo generalmente presentes en el aire (trazas hasta $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como Cr) son demasiado bajas para tener efecto significativo alguno en el crecimiento o rendimiento de la vegetación.

EL CROMO EN LAS ESPECIES ACUATICAS

El Comité de National Academy of Science-National Academy of Engineers para los criterios de calidad del agua está por publicar un reporte de los efectos del cromo en las especies acuáticas. Aquí se presenta esta información sin evaluación o análisis crítico. Las concentraciones de cromo en unas cuantas especies de plantas y animales acuáticos, como se cita en otras fuentes, se enlistan en las tablas

3-1 a 3-3. No hay datos accesibles suficientes para evaluar el papel del cromo en el sistema ecológico.

Las concentraciones de cromo (tanto en aguas marinas como en agua dulce) que pueden tener efectos en las especies acuáticas han sido reexaminadas por el Comité de Criterios de Calidad del Agua. Su reporte incluye, en la parte referente al agua de mar, la siguiente información:

Las concentraciones de cromo en el agua de mar se encuentran en un promedio de $0.04 \mu\text{g}/\text{l}$. (Organización para la Alimentación y la Agricultura, FAO, 1971), y se han reportado los factores de concentración de 1,600 en algas bentónicas, 2,300 en el fitoplankton, 19,00 en el zooplankton, 440 en las partes blandas de los moluscos, 100 en músculo de crustáceo y 70 en músculo de pez (Lowman et al. 1971).

La toxicidad del cromo para la vida acuática varía de acuerdo a la valencia de aquél, su forma, el pH, los efectos sinérgicos o antagónicos constituyentes, y la especie afectada.

En estudios de larga duración sobre los efectos de los metales pesados en ostras, Haydu (datos no publicados) --Weyerhawuser Company-- mostraba que las mortalidades ocurrían cuando había concentraciones de 10 a $12 \mu\text{g}/\text{l}$ de cromo, siendo la mayor mortalidad la presente durante los meses de Mayo, Junio y Julio, Raymont y Shields (1964) reportaron como umbral de los niveles de toxicidad el de $5 \text{ mg}/\text{l}$ para pequeños langostinos (*Leander squilla*), $20 \text{ mg}/\text{l}$ de cromo en la forma Na_2CrO_4 para el cargrejo costero (*Carcinas maenus*), y $1 \text{ mg}/\text{l}$ para el poliqueto *Nereis virens*. Pringle et al. (1968) reportaron que concentraciones de cromo de 0.1 y 0.2 mg/l en forma de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, produjeron en moluscos la misma mortalidad que en los controles. Duodoroff y Katz (1953) investigaron el efecto del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en mummichogs (*Fundulus heteroclitus*) y encontraron que estos toleran una concentra-

ción de 200 mg/l en agua de mar por un período de casi una semana.

Holland et al. (1960) reportaron que 31.8 mg/l de cromo como cromato de potasio en agua de mar ocasionaban una mortalidad de 100% para el salmón "coho" (*Oncorhynchus kisutch*). Gooding (1956) encontró que 17.8 mg/l de cromo hexavalente eran tóxicos para la misma especie en el agua de mar.

Clendenning y North (1960) mostraron que el cromo hexavalente a 5,0 mg/l redujo la fotosíntesis en la gigantesca alga *Macrocystis* en 50% durante 4 días de exposición .

El comité para los criterios de calidad del agua también consideró especies de agua dulce, las siguientes relaciones están tomadas de dicho documento:

TABLA 3-1 El Cromo en Plantas y Animales Acuáticos.

Tipo de Organismo	Concentración de cromo, ppm (peso seco)
Plantas	
Plankton	3.5
Algas pardas	1.3
Brifitas	2
Helechos	0.8
Gimnospermas	.16
Angiospermas	.23
Hongos	1.5
Animales	
Celenterados	1.3
Moluscos	-
Equinodermos	0.5
Crustáceos	-
Insectos	-
Peces	0.2
Mamíferos	0.3

TABLA 3-2 El Cromo en los Mariscos de las regiones Costeras del Atlántico y el Golfo, 1965-1970^b

Tipo de marisco	No. de Muestras	Conc. de Cromo, ppm (tej. húm.) Media	Escala
Almeja (dura	129	0.28	0.06-0.35
Almeja concha blanca	59	1.62	1.09-1.83
Ostra	356	0.37	0.30-0.51
Almeja de Playa	23	7.26	-

b Datos de la división de sanidad de mariscos, oficina de sanidad de los alimentos, Bureau of Foods, administración de alimentos y medicamentos (comunicación personal).

La toxicidad del cromo hexavalente hacia los peces ha sido estudiada por Olson y Foster (1956, 1957) sus datos demostraron una toxicidad acumulativa pronunciada para la trucha arcoiris y el salmón chinook (*Oncorhynchus tshawytscha*). Duodoroff y Katz (1953) encontraron que las agallas azules (*Lepomis macrochirus*) toleraban un nivel de 45 mg/l por 20 días en aguas duras. Cairns (1956), utilizando óxido crómico (CrO_3), encontró que una concentración de 104 mg/l era tóxica para los agallas azules en 6 a 48 horas. Los bioensayos realizados con cuatro especies de peces dieron un LC_{50} (la concentración de la sustancia tóxica con la cual se muere el 50% de los organismos que forman parte de una población) de 96 horas para cromo hexavalente, cuyo margen iban de 17 a 118 mg/l, indicando poco efecto de la dureza en la toxicidad (Pickering y Henderson 1966).

Recientemente se han realizado algunas pruebas referentes a los efectos crónicos en la reproducción de peces. Las concentraciones de LC_{50} en 96 horas y las de seguridad para el cromo hexavalente fueron: 33 mg/l y sin efecto visible 1.0 mg/l para los pequeños peces dulceacuícolas (*Pimephales promelas*) en agua dura (Pickering, datos no publicados, 1971), 50 y 0.6 mg/l para la trucha de río (*Salvelinus fontinalis*) en agua dulce. (Benoit datos no publicados en 1971). Los valores equivalentes para el cromo trivalente mostraron poca diferencia: 27 mg/l para el LC_{50} en 96 horas, y 1.0 mg/l para una concentración no peligrosa para los *P. promelas* en agua dura (Pickering datos no publicados en 1971).

Para *Daphnia* el LC_{50} del cromo hexavalente fue reportado como de 0.05 mg/l y el nivel sin efecto crónico del cromo trivalente en la reproducción fue de 0.33 mg/l (Biesinger y Christensen datos no publicados 1971). Existen algunos datos concernientes a la toxicidad del cromo a las algas. La concentración de cromo que inhibió

el crecimiento de los organismos tratados en el experimento fue la siguiente:

Clorococales, 3.2 a 6.4 mg/l; Euglenoides, 0.32 a 1.6 mg/l; y diatomeas, 0.032 a 0.32 mg/l. Patrick (datos no publicados 1971) encontró que una reducción de 50% en el crecimiento de dos tipos de diatomeas en agua dura y agua blanda se presentaba cuando la concentración de cromo estaba entre los 0.2 y 0.4 mg/ .

Así, parece haber un margen muy grande de sensibilidad al cromo entre diferentes especies de organismos y en diferentes aguas. Los niveles letales reportados más arriba están entre 17 y 119 mg/l para los peces, 0.05 mg/l para invertebrados y de 0.032 a 6.4 mg/l para las algas, siendo el valor más alto 3,700 veces mayor que el más bajo. La concentración exenta de riesgos para peces es moderadamente alta, pero la concentración máxima recomendada de 0.05 mg/l ha sido seleccionada con objeto de proteger a otros organismos, en particular *Daphnia* y ciertas diatomeas, las cuales se ven afectadas a una concentración ligeramente abajo de ésta.

TABLA 3-3 Cromo en Mariscos colectados en Aguas del Atlántico y el Pacífico, EE. UU.^a

Tipo de Marisco	Conc. de Cromo, ppm (peso húmedo)	
	Media	Margen
Ostra de la Costa Oriental	0.4	0.04-3.4
Ostra de la Costa Occidental	-	0.10-0.30
Almeja concha blanda	0.52	0.10-5.0
Almeja concha gruesa del N.	0.31	0.19-5.80

^a Extraído de Pringle et al.

IV.- PRINCIPALES CONTAMINANTES EMITIDOS EN EL AGUA RESIDUAL

CONTAMINANTES Y SU PUNTO DE EMISION

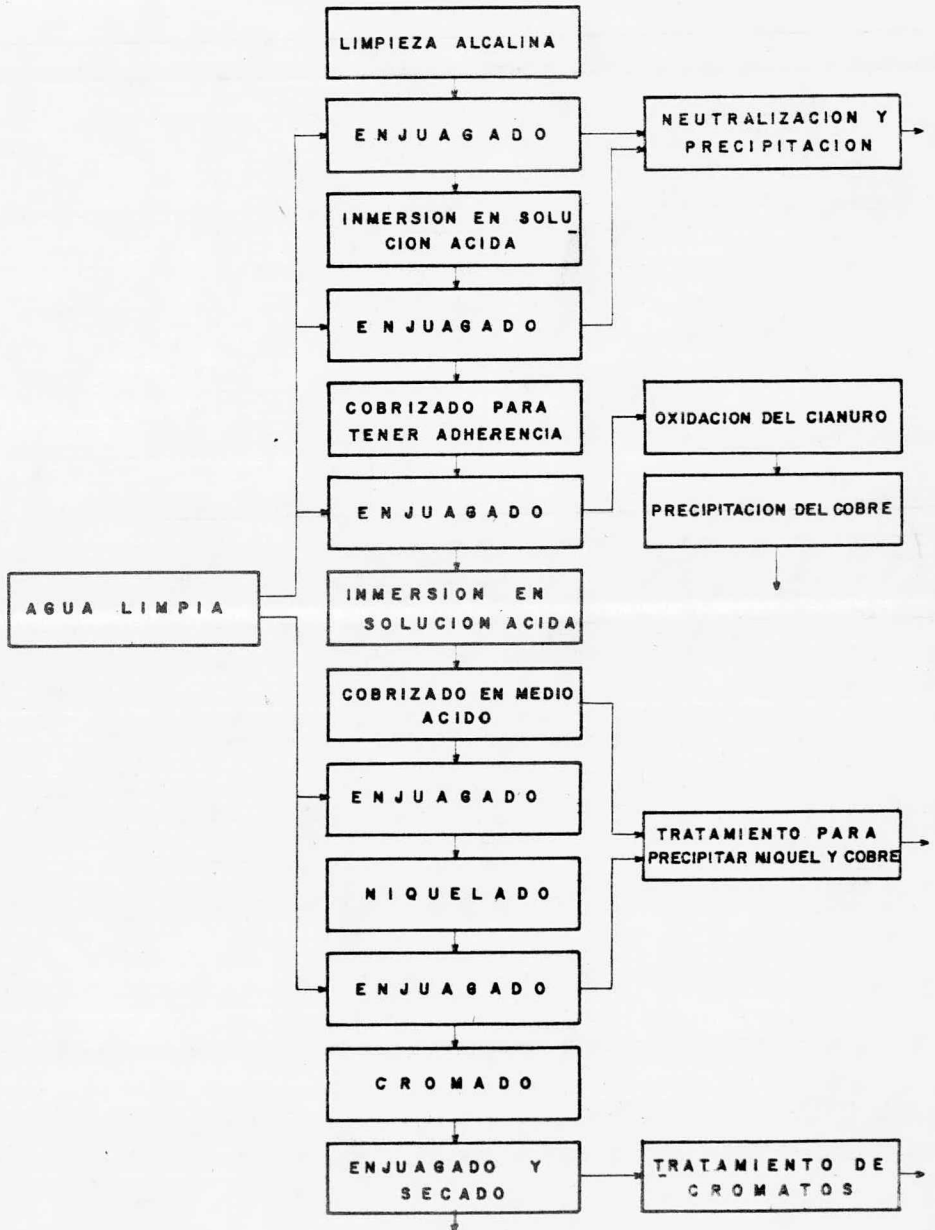
Se tienen emisiones en los puntos siguientes:

- 1.- Para enjuagar las piezas después de aplicar la película de cromo.
- 2.- Limpieza del área de operación en la cual pudiera haber derrame de las soluciones empleadas.
- 3.- Lavado del aire que pasa a través de los ductos de ventilación, de manera que se elimine el rocío que es arrastrado.
- 4.- Vertido de las soluciones empleadas en la operación de cromado, - principalmente soluciones de pretratamiento y postratamiento.
- 5.- En el agua que sirve para enjuagar los accesorios empleados como auxiliares, tal como los ganchos para sostener las piezas a tratar.
- 6.- Lavado del equipo (bombas, filtros, tanques).

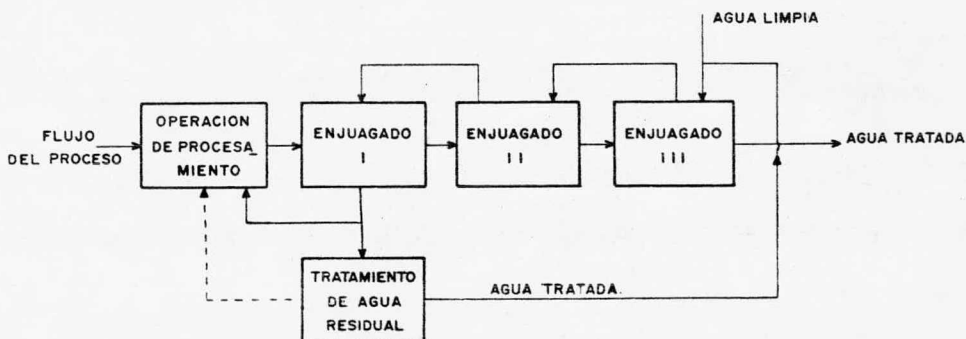
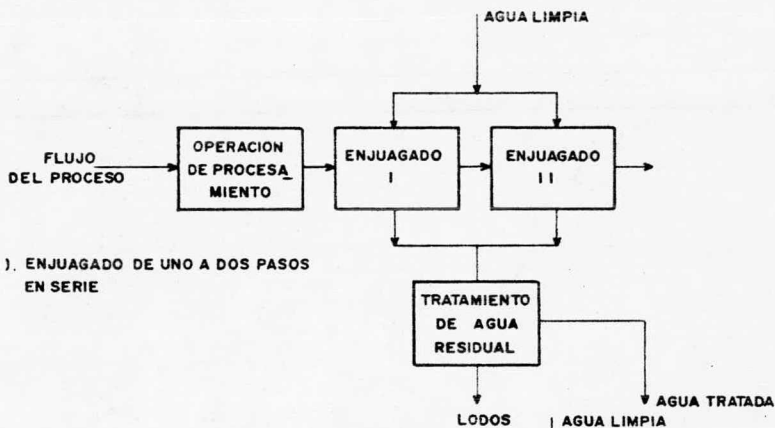
Enjuague.- La mayor parte del agua empleada en el proceso, (alrededor de un 90%) se emplea en la operación de enjuague. El agua empleada para enfriamiento, normalmente se rehusa en el enjuague. Ahí tiene la finalidad de quitar de las piezas tratadas, la película de solución empleada en el tratamiento de cromado, al realizar esta tarea, el agua se contamina con la solución empleada en el proceso de cromado y ya no se puede usar directamente. Por lo anterior el costo por consumo de agua es una operación cara. Dado el porcentaje tan alto de agua consumida para enjuague, es importante la localización de las etapas de enjuague. En las figuras 4-1 y 4-2 se ilustran esquemáticamente el flujo que siguen las piezas y muestra los puntos en que se emplea agua para enjuague. La figura 4-1 muestra el número mínimo de operaciones y el flujo de agua que se sigue en la práctica de cromado decorativo. Sin embargo, no hay relación directa entre la cantidad de agua usada y cantidad de trabajo realizado. Algunas plantas usan una cantidad mayor de agua, debido a que se desea tener buena

FIG 4.-1.

DIAGRAMA DEL FLUJO DE AGUA EN EL CROMADO DECORATIVO



MÉTODOS DE ENJUAGADO POSTERIORES A LA APLICACIÓN DEL ELECTRODEPOSITO



calidad en el producto.

Agua proveniente de derrames y de lavadores del aire proveniente de la planta.- Al agua proveniente de derramas y la empleada en los lavadores de gases, provenientes de la sección de operación, se agrega el agua de enjuague, para tratarla en forma conjunta.

Descargas.- Las soluciones de operación se vierten en la corriente proveniente del enjuague, antes de que ésta sea tratada. Cuando se tienen soluciones de operación mucho más concentradas que el agua de enjuague, ésta se trata en forma separada para mayor facilidad del tratamiento.

Agua empleada en operaciones auxiliares.- En las operaciones auxiliares tales como la limpieza de los ganchos de separación, se utilizan soluciones que contienen ácidos o cianuros, con la finalidad de eliminar el metal depositado sobre los ganchos. Estas soluciones acumulan gran cantidad de metal y por ello se decantan o descargan en ciertos lapsos de tiempo. Esto se puede efectuar virtiéndola lentamente en la corriente de agua de enjuague, en la cual se tengan productos similares.

Lavado de equipo.- El agua para lavar filtros, bombas y en la limpieza de los tanques tienen residuos de soluciones concentradas o sales y se puede incorporar a la corriente de agua de enjuague para su tratamiento posterior.

También se emplea agua en la preparación del metal a cromar, en donde se emplean soluciones alcalinas y soluciones ácidas.

Los iones principales que constituyen los desechos de electroplateado en lo relacionado con la preparación de la superficie metálica, están constituidos por los siguientes compuestos:

Oxialcoholes de alquil arilo	Sulfonatos de alquil arilo
Cloruro de aluminio	Nitrato aluminio

Sulfonato de aluminio	Cloruro de cobre
Cloruro férrico	Fosfato férrico
Sulfato férrico	Cloruro Ferroso
Sulfato ferroso	Acido clorhídrico
Acido nítrico	Acido fosfórico
Bisulfato de sodio	Borato de Sodio
Metasilicato de sodio	Hidróxido de sodio
Ortosilicato de sodio	Pirosfato de sodio
Sulfato de sodio	Trifosfato de sodio
Cloruro estanoso	Acido sulfámico
Acido sulfúrico	Cloruro de cinc

Las soluciones que contienen los reactivos anteriores, son ácidas y alcalinas y antes de descargarse se deberán neutralizar.

Limpieza alcalina.- Independientemente del material que se maneja, la limpieza se efectúa con los siguientes reactivos: hidróxido de sodio, carbonato de sodio, metasilicato de sodio, fosfato de sodio, silicato de sodio, tetrafosfato de sodio y agentes humectantes. Las soluciones empleadas en la limpieza del acero, son más alcalinas y activas que las usadas para latón, cinc y aluminio. La remoción de la suciedad se efectúa sin que el metal sufra ataque químico. Las necesidades de variación en la composición de la solución empleada en la limpieza, se debe a la naturaleza de la suciedad y resistencia al ataque químico del material a tratar.

Además de los reactivos anteriores se tienen jabones provenientes de la emulsificación de ciertas grasas, empleadas sobre la superficie del metal, cuando éste se pule antes de electroplatear. También se tienen aceites emulsificados.

Inmersión en solución ácida.- La composición de la solución se selecciona de acuerdo al metal manejado. Los componentes de la solución

pueden ser uno o más de los reactivos siguientes:

ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluobórico, ácido crómico y ácido nítrico. La composición de la solución varía de acuerdo a la naturaleza de la mancha o costura y está relacionada con el metal y su resistencia a la reacción química con la solución ácida.

El baño para el tratamiento ácido, tiene un período de vida relativamente corto.

Cuando se sustituye la solución gastada por solución fresca, el efluente proveniente del vaciado, se le deberá tratar o recuperar.

~ El agua empleada en el enjuagado después del tratamiento ácido, colecta algo de los iones metálicos, esto es debido a que estos se acarrean sobre la superficie del metal.

Las soluciones ácidas acumulan cantidades apreciables de metal, esto es el resultado de la disolución del metal de las piezas metálicas que se están tratando o de las áreas no recubiertas de los soportes de las piezas a tratar.

La cantidad de desechos provenientes de las etapas de preplateado, varían de manera apreciable, dependiendo del material, la formulación de la solución empleada para la limpieza, la temperatura de la solución, la duración del ciclo y otros factores. Las condiciones iniciales del material a tratar afectan la cantidad de desechos generados durante el pretratamiento.

Cromado.- Todas las soluciones de cromado contienen ácido crómico y pequeñas cantidades de ácido sulfúrico o una mezcla de ácido sulfúrico y fluosilicato o iones de fluor. La concentración del ácido crómico es ordinariamente de un orden de magnitud de dos veces la concentración de los otros componentes.

Las soluciones para el cromado contienen de 150 a 400 gramos/litro de

ácido crómico y dan espesores que varían entre ~~0.02~~ y 0.01 mm. a diferencia del electrodepósito de níquel o de cobre, en los cuales se emplean ánodos de cobre o de níquel, los cuales reemplazan en la solución el metal que se deposita en la superficie a recubrir, en el proceso de cromado siempre se emplean ánodos de plomo. Por lo anterior periódicamente se añade al baño ácido crómico, lo cual compensa la pérdida del cromo reducido en la superficie del cátodo. Esta cantidad varía desde únicamente un 10% a 20% para el cromado decorativo y en una escala entre 25% y 90% para cromado duro, dependiendo del control adoptado para evitar pérdidas en el agua de enjuague.

El acarreo de solución sobre la superficie tratada, es la mayor fuente de desechos en el agua.

V.- REGLAMENTO DE LOS E.U.M. PARA LA PREVENCIÓN Y CONTROL
DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUAS Y MÉTODO DE ANÁLISIS DE
CROMO HEXAVALENTE

REGLAMENTO PARA LA PREVENCIÓN Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUAS

Artículo 6.- La prevención y control de la contaminación de las aguas, para preservar y restaurar la calidad de los cuerpos receptores, deberá realizarse, en los términos de este reglamento, mediante los siguientes procedimientos:

I. Tratamiento de las aguas residuales para el control de sólidos sedimentables, grasas y aceites, materia flotante, temperatura y potencial hidrógeno (p.H.); y

II. Determinación y cumplimiento de las condiciones particulares de las descargas de aguas residuales, mediante el tratamiento de éstas, en su caso, de acuerdo con el resultado de los estudios que la autoridad competente realice de los cuerpos receptores, su capacidad de asimilación, sus características de dilución y otros factores.

Artículo 7.- Las descargas de aguas residuales, con excepción de las provenientes de sus usos puramente domésticos, deberán registrarse en la Secretaría de Recursos Hidráulicos, dentro de los plazos establecidos en el Artículo 10.

El cumplimiento de esta obligación, corresponde a los propietarios, encargados o representantes de establecimientos, servicios o instalaciones, públicos o privados, que originen o motiven las descargas.

Artículo 8.- La Secretaría de Recursos Hidráulicos suministrará a los responsables de las descargas, gratuitamente, las formas de solicitudes para efectuar el registro, en las cuales deberán proporcionar lo siguiente:

- I. Nombre y domicilio;
- II. Punto de la descarga, acompañando plano o croquis de los terrenos donde ésta se localice;
- III. Características físicas, químicas y bacteriológicas de las aguas residuales;
- IV. Gasto máximo , promedio y mínimo, de las aguas residuales; y
- V. Descripción general de los dispositivos y plantas de tratamiento , en su caso.

Para que los responsables de las descargas estén en condiciones de proporcionar los informes y documentos anteriores, dispondrán los casos a que se refiere el Artículo 10.

Artículo 9.- En las formas para efectuar el registro de las descargas, el responsable de éstas deberá manifestar si desea que desde luego se le fijen las condiciones de la misma, en los términos del Artículo 24.

Artículo 10.- Los plazos para el registro de las descargas de aguas residuales serán los siguientes:

- I. Seis meses para las descargas existentes de aguas residuales provenientes de usos públicos o industriales, que se viertan en los alcantarillados de las poblaciones;
- II. Seis meses para las descargas existentes de aguas residuales, con excepción de las provenientes de usos puramente domésticos, que no se viertan en los alcantarillados de las poblaciones;
- III. Seis meses para las descargas de los sistemas de alcantarillado que se vierten en cuerpos receptores;
- IV Cuatro meses para las nuevas descargas de aguas residuales provenientes de usos públicos o industriales que vayan a los alcantarillados de las poblaciones, a partir de la fecha de su inicio; y
- V. Cuatro meses para las nuevas descargas de aguas residuales, con

excepción de las provenientes de usos puramente domésticos que no vayan a los alcantarillados de las poblaciones, a partir de la fecha de su inicio.

En los casos de las fracciones IV y V, los responsables de las nuevas descargas, antes del inicio de éstas, deberán presentar a las Secretarías de Salubridad y Asistencia y de Recursos Hidráulicos un aviso previo con los datos comprendidos en las fracciones I y II del Artículo 8.

Artículo 13.- Los responsables de las descargas de aguas residuales que no sean arrojadas en el alcantarillado de las poblaciones, deberán dentro de un plazo de 3 años contados a partir de la fecha del registro de la descarga, ajustarla a la siguiente:

TABLA NUMERO 1

DE MAXIMOS TOLERABLES

I	Sólidos sedimentables	1.0 mg/l
II	Grasas y aceites	70 mg/l
III	Materia flotante	Ninguna que pueda ser retenida por maya de 3 mm de claro libre cuadrado.
IV	Temperatura	35°C
V	Potencial hidrógeno P.H.	4.5-10.0

Los métodos de muestreo y análisis de laboratorio para comprobar que los responsables de las descargas se ajustan a la tabla anterior, serán fijados por la Secretaría de Industria y Comercio, mediante instructivo que se publicará en el Diario Oficial de la Federación.

Artículo 14.- Los responsables de las descargas de aguas residuales que sean arrojadas en el alcantarillado de las poblaciones, dentro de

un plazo de 3 años contados a partir de la fecha del registro de la descarga, deberán sujetarse a las normas establecidas en el artículo anterior.

Asimismo podrán optar dentro de un plazo de diez meses, contados a partir la fecha del registro de la descarga, por el pago de las cuotas que como derechos fijen las disposiciones locales correspondientes, para cubrir los costos de operación del tratamiento de las aguas residuales del alcantarillado que efectúen las propias autoridades.

En este último caso, en el mismo plazo, los responsables de las descargas, deberán presentar un informe preliminar de ingeniería que contenga exclusivamente la fase de trabajos internos a que se refieren los artículos 16 fracción I, 17 fracciones I y II y 21 fracción I, por cuanto a la medición y muestreo de la descarga.

La vigilancia del cumplimiento de estas obligaciones estará a cargo de las autoridades municipales correspondientes o del Departamento del Distrito Federal como responsables de las descargas de aguas provenientes de las redes del alcantarillado.

Artículo 15.- Los responsables de las descargas de aguas residuales que hubieren optado en los términos del artículo anterior por el pago de las cuotas que como derecho fijen las disposiciones locales para cubrir los costos de operación del tratamiento de las aguas residuales de alcantarillado, dejarán de pagarlas, cuando ajusten las descargas a las normas establecidas en este reglamento, previo aviso a las autoridades correspondientes con diez meses de anticipación.

Artículo 16.- Los responsables de las descargas de aguas residuales, que requieran obras o instalaciones de purificación para cumplir con lo dispuesto en el artículo 13 deberán, dentro de un plazo de diez meses contados a partir de la fecha del registro, presentar un Informe preliminar de Ingeniería (I.P.1) que contenga las siguientes

fases sucesivas:

- I. De trabajos internos;
- II. De trabajos externos;
- III. De adquisiciones;
- IV. De construcción; y
- V. De cumplimiento.

El informe deberá ser autorizado por un profesional de la materia, con cédula expedida por la Secretaría de Educación Pública.

Artículo 17.- El informe preliminar de ingeniería en cuanto a los trabajos internos comprenderá:

- I. Revisión de los sistemas de recolección de aguas residuales (pluviales, sanitarias y del proceso en su caso) que componen la o las descargas finales;
- II. Muestreo y análisis de calidad de cada una de las descargas de los sistemas de recolección;
- III. Proyecto de los cambios que fueren necesarios en los sistemas de recolección de aguas residuales; incluyendo la determinación del gasto o flujo de diseño del sistema de tratamiento;
- IV. Determinación del costo de los cambios necesarios; y
- V. Plazo de terminación de los cambios en los sistemas de recolección de aguas residuales.

Artículo 18.- El informe preliminar de ingeniería en cuanto a los trabajos externos comprenderá:

- I. En caso de ser necesario, proyecto del sistema de tratamiento o modificaciones al o los existentes;
- II. Caracterización de los residuos;
- III. Proyecto, en su caso, del sistema de disposición de los lodos que puedan producirse durante el tratamiento;
- IV. Lista del equipo que se utilizará en el sistema de tratamiento;

V. Terreno y localización del lugar donde se instalará la planta de tratamiento;

VI. Punto de la descarga final; y

VII. Plazo de terminación de la fase.

Artículo 19.- El informe preliminar de ingeniería en cuanto a las adquisiciones comprenderá:

I. Fecha en que se fincarán el o los pedidos de compra del equipo que se utilizará en los sistemas de tratamiento; y

II. Fecha en que se espera su total entrega.

Artículo 20.- El informe preliminar de ingeniería en cuanto a la construcción comprenderá:

I. Fechas de iniciación y terminación de las construcciones e instalaciones que se requieran de acuerdo con la fase de trabajos internos; y

II. Fechas de iniciación y terminación de las construcciones e instalaciones que se requieran de acuerdo con la fase de trabajos externos.

Artículo 21.- El informe preliminar de ingeniería en cuanto a su cumplimiento comprenderá:

I. Fecha en que se iniciará la operación de dispositivos de medición y muestreo de la descarga; y

II. Fecha estimada para que la descarga se ajuste a las condiciones señaladas en el Artículo 13, dentro del plazo que el mismo establece.

Artículo 22.- Los responsables de las descargas de aguas residuales que en los términos de este reglamento deban instalar sistemas de tratamiento, estarán obligados a cumplir en sus fechas, con el programa contenido en el informe preliminar de ingeniería.

La Secretaría de Recursos Hidráulicos vigilará el cumplimiento de esta obligación y en su caso, impondrá las sanciones que correspondan.

Artículo 26.- La Secretaría de Recursos Hidráulicos dará a conocer

a los responsables, las condiciones particulares fijadas para cada descarga de agua residual y señalará un plazo para cumplir con las mismas, el cual no podrá ser menor de un año ni mayor de tres.

Artículo 27.- Las condiciones particulares fijadas para cada descarga de agua residual, serán susceptibles de modificarse después de transcurrido un plazo de cinco años, si las condiciones demográficas y ecológicas lo requieren, excepto cuando se ponga en peligro la salud pública, en cuyo caso podrán modificarse en cualquier tiempo.

Para establecer las emisiones máximas de cromo hexavalente proveniente de una descarga particular, se toma en cuenta los valores permisibles de sustancias tóxicas en cuerpos receptores, establecidos en la Tabla No. 3 del Artículo 24, en el cual se establece que :

TABLA No. 3

VALORES MAXIMOS PERMISIBLES DE SUSTANCIAS TOXICAS EN LOS
CUERPOS RECEPTORES

Límite máximo en miligramos por litro				
-----	-----	-----	-----	-----
Clasificación	DA	DI	DII	DIII
	w	w	x,y	w,x
Cromo hexavalente	0.05	0.05	0.1	5.00

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.

NOTA: Del Reglamento para la prevención y control de la contaminación de aguas, únicamente se incluyen algunos artículos, aquellos que son de mayor interés para quienes contaminan el agua, y necesitan efectuar algún tipo de tratamiento.

MEDICION DE FLUJO Y TOMA DE MUESTRAS

Asociado directamente con los sistemas de tratamiento, se encuentra la necesidad de medición de los efluentes.

Entre los métodos de medición se encuentran dos que son relativamente sencillos: mediante objetos flotantes y usando tintes y colorantes. Estos métodos dan valores aproximados de la velocidad del agua dentro de la cañería. Conociendo la distancia entre dos puntos de observación, se mide el tiempo que transcurre para recorrer el tramo entre los puntos. Dividiendo la distancia entre el tiempo empleado en el recorrido se obtiene una velocidad promedio.

$$V = d/t \quad V-1$$

Con este dato y el área seccional ocupada por el flujo dentro de la tubería, se obtiene el gasto.

Usando objetos flotantes, la ecuación V-1 se modifica. Dado que los objetos flotantes en canal abierto atraviesan a una velocidad dos veces mayor a la velocidad media, por ello la ecuación queda - -
 $V + V = (d/t) \cdot 2$ V-2) en este caso se supone que la superficie del agua está expuesta a la atmósfera. Empleando cualquiera de estas técnicas, se da tiempo suficiente para que aparezca la tinta, sal u objeto flotante. Las inexactitudes inherentes a este método son la suposición de que el área seccional y velocidad son constantes y que no se tiene turbulencia o disturbancia en la cañería.

Otro método más sencillo que los anteriores, es el de medir el tiempo que tarda en llenarse un recipiente de volumen conocido o en caso contrario en vaciarse hasta cierto volumen.

Toma de muestras.- Se pueden tomar muestras simples, lo cual consiste en tomar una sola muestra del agua por analizar y tiene el defecto de que no indica las variaciones en la calidad que pudiera haber en el suministro de agua. Muestra promedio, se obtiene a partir

del promedio aritmético de los resultados de varias muestras simples a intervalos de horas, días, etc. y proporciona una estadística de las variaciones de la calidad del agua. Muestra compuesta según su volumen, se obtiene mezclando varias muestras simples de igual volumen pero tomadas en un lapso de tiempo determinado y a intervalos fijos, da la indicación más precisa de la calidad promedio del agua. Muestras compuestas según su masa de contaminante, al igual que la anterior se aplica para aguas negras y de desecho industrial y consiste en hacer una mezcla a partir de varias muestras tomadas en proporción al gasto de agua, este método también está basado en la masa de los desperdicios industriales que se tiran cada día, en lugar de su concentración química.

OBJETIVOS
CLASE DE MUESTRA

- | | |
|---|--|
| 1. Para conocer el problema en los tratamientos y las características generales del agua. | Muestra simple tomada antes y después de cada tratamiento. |
| 2. Para conocer la calidad de aguas negras o de desecho industrial | Muestras simples o promedio y además muestras compuestas según su masa contaminante, |
| 3. Para diseño preliminar de equipo de tratamiento de agua | Series de muestras simples y medición del gasto para recuperación de aguas. |
| 4. Para diseño final de equipo de tratamiento de agua | Muestras compuestas según su volumen, así como mediciones de flujo y determinaciones continuas de pH u otro parámetro. |
-

Una vez definido el tipo de muestreo necesario, se selecciona el lugar de muestreo. Por regla general se deberán tomar las muestras en donde exista un flujo turbulento que asegure una calidad uniforme de muestra.

Para el caso de recipientes diversos, tanques, etc., la muestra de agua se debe tomar en un frasco de vidrio o de plástico, limpio y en la línea de salida del tanque para que sea representativa del volumen total, así como cuidar de que sea tomada abajo del nivel para evitar contaminaciones. Para canales y colectores se debe usar frascos de vidrio con tapón esmerilado desconectable por medio de un cordón, con el fin de tomar la muestra en la mitad del área de flujo para evitar contaminaciones. Estos frascos deben estar previamente pesados. Debido a que las muestras se descomponen fácilmente por la acción de diversos factores, es importante hacer el análisis lo más pronto posible, además será necesario preservar las muestras mientras llegan al laboratorio. Para cromo hexavalente y total, se debe usar recipiente nuevo y determinar el mismo día.

METODO DE ANALISIS DE CROMO HEXAVALENTE

El cromo puede existir tanto en el estado trivalente como hexavalente aunque esta forma es la que se encuentra en mayor porción en los abastecimientos de agua potable.

Es de gran importancia conocer la concentración de cromo, principalmente en estado hexavalente, pues se considera un tóxico potente para el hombre, peces y vegetales, en concentraciones tan pequeñas como .1 mg/l. Además se cree que es un cancerígeno potencial.

Muestreo y almacenamiento.- Además de los procedimientos y precauciones usuales en el muestreo, se necesita tener especial cuidado para reducir la absorción del cromo en las paredes del recipiente muestreador. La muestra debe analizarse el día de su colección y acidularse

en el sitio de muestreo o con HNO_3 (5 ml. por litro de muestra).

No se recomienda un almacenamiento de la muestra mayor de 2 ó 3 días.

Selección del método.- El método colorimétrico de la difenilcarbazona es el aplicable en la determinación de cromo hexavalente en aguas naturales y tratadas.

La espectrofotometría de absorción atómica y el método colorimétrico de la azida permanganato son los recomendados para determinar cromo total en muestras que puedan contener materia orgánica.

Método colorimétrico de la difenilcarbazona.- El cromo hexavalente reacciona con la difenilcarbazona en medio ácido para producir una coloración rojo violeta de composición desconocida, adecuada para determinar concentraciones bajas de cromo. La reacción es muy sensible. El producto colorido no es muy estable, decolorándose en forma notable después de una hora.

Interferencias.- El molibdeno hexavalente y las sales de mercurio reaccionan dando color en el reactivo, pero las intensidades son mucho menores que las del cromo al pH especificado por el método; concentraciones de molibdeno y mercurio arriba de 200 mg/l pueden ser toleradas. El vanadio interfiere en grado máximo pero puede estar presente en concentraciones diez veces mayores que las del cromo, sin causar problema. De los elementos comunes remanentes, sólo el ion férrico forma compuestos amarillentos o café amarillentos que pueden interferir.

Concentración mínima determinable. La cantidad de cromo requerida para dar una absorbancia neta de .01 (98% de transmitancia) a 540 m μ es de .01 mg/l con una trayectoria de luz de 1 cm. Con una trayectoria de luz de cm, la cantidad mínima determinable es de .005 mg/l.

EQUIPO

a).- Filtro de vidrio de fondo poroso, o de membrana.

b).- Equipo colorimétrico.

- 1.- Espectrofotómetro, para usarse a 540 mμ, previsto de una trayectoria de luz de 1 cm.
- 2.- Fotómetro de filtro, con una trayectoria de luz de 1 cm. o mayor equipado con un filtro amarillento verdoso, que tenga su transmitancia máxima a 540 mμ.

FEACTIVOS

a) Solución madre de cromo.

Disolver 141.4 mg. de dicromato de potasio anhidro ($K_2Cr_2O_7$) en agua destilada y diluir a 1 litro; 1 ml -- 50 μg.

b) Solución patrón de cromo.

Diluir 10 ml de la solución madre de cromo a 100 ml; 1 ml - 5 μg de cromo.

c) Agua redestilada.

Redestile el agua destilada en un aparato íntegro de vidrio.

d) Hidróxido de amonio concentrado.

e) Acido sulfúrico, 1 + 1

f) Acido fosfórico, 85%

g) Reactivo difenilcarbazida

Disolver .2 g de 5-difenilcarbazida (también llamado 1,5-difenilcarbohidrazida) en 100 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95%, agregar una solución ácida previamente preparada mezclando 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, con 360 ml de agua destilada. Debe refrigerarse para mantener su estabilidad durante un mes. Un cambio de color desde incoloro hasta canela no afecta la utilidad del reactivo.

PROCEDIMIENTO

a).- Preparación de la curva de calibración.

Medir volúmenes de la solución patrón de cromo en el ámbito -

de 2-20 ml, pasarlos a matraces aforados de 100 ml, agregar 2 ml de ácido sulfúrico y 5 gotas (1.25 ml) de ácido fosfórico y diluir a 100 ml. Agregar 2 ml de la solución de difenilcarbazida, mezclar y dejar reposar 5 minutos para que se desarrolle totalmente el color. Medir absorbancia a 540 m μ . Usar agua destilada como testigo y corregir las lecturas de absorbancia de los patrones, restando la absorbancia del testigo llevado a través del método.

Construir la curva de calibración trazando la gráfica de absorbancia con μg de cromo.

b).- Tratamiento de la muestra.

Si es necesario, debe filtrarse a través de un filtro de vidrio de o de una membrada, una alícuota de la muestra que contenga de 10 a 100 μg . de cromo. Ajustar a ácido el pH de la solución utilizando papel tornasol como indicador, luego agregar 1 ml de ácido sulfúrico y .3 ml de ácido fosfórico. Pasar la solución fría a una matraz volumétrico de 100 ml, diluir a 100 ml y mezclar. Añadir 2 ml de solución de difenilcarbazida, mezclar y dejar reposar de 5 a 10 minutos, para el completo desarrollo del color. Medir su absorbancia a 540 m μ utilizando una celda de absorción de 1 cm. Corregir la lectura restando la absorbancia de un testigo llevado a través del método. De la absorbancia corregida, determinar los μg de cromo presentes teniendo como referencia la curva de la calibración.

NOTA:

Si la solución es turbia después de diluir a 100 ml, tomar la lectura de absorbancia antes de la adición del reactivo de carbazida y corregir la lectura de absorbancia de la solución colorida final, restando la absorbancia medida previamente.

CALCULO

$$\text{mg/1 de cromo}^{6+} = \mu\text{g de Cr}^{6+} / \text{ml de muestra}$$

VI. TECNICAS DE TRATAMIENTO

ESTUDIOS DE FLOTACION IONICA

DESCRIPCION GENERAL DEL METODO

Durante el estudio de este programa de las diferentes técnicas, la flotación iónica es probablemente la que tiene un desarrollo más reciente. La técnica de separación de los iones de las soluciones acuosas por flotación, se empezó a reconocer apenas hace 20 años. Durante este tiempo sin embargo, ha recibido un desarrollo significativo y ha llegado a ser conocida como uno de los procesos unitarios de la ingeniería química.

La flotación iónica es básicamente la combinación de los procesos de flotación iónica del mineral y cambio iónico. En la flotación del mineral, por ejemplo, las partículas sólidas finamente divididas se separan en una solución por adhesión a burbujas pequeñas de aire introducidas en el líquido, las burbujas pequeñas suben a la superficie del líquido, revientan y forman una espuma que contiene el material sólido en forma concentrada. Un procedimiento idéntico se usa en flotación iónica para separar y concentrar iones de la solución que contiene partículas sólidas.

El mecanismo de adhesión a la burbuja en ambas técnicas se completan con la adición de un colector adecuado. Estos colectores son usualmente de tipo orgánico y tienen propiedades de activación de superficie y son selectivos para ciertos tipos de compuestos. Aunada a la actividad superficial, los colectores para flotación iónica tienen un grupo inorgánico, el cual ioniza en solución acuosa y tiende a hacer al colector parcialmente soluble. El intercambio de iones entre el colector y la solución es la base para la separación de ciertos iones de la solución.

Debido a que la flotación iónica es bastante efectiva para remover

iones de soluciones bastante diluidas, se le da gran atención en el desarrollo del programa. La simplicidad y bajo costo del equipo necesario lo hacen atractivo para satisfacer las necesidades de las plantas pequeñas.

EQUIPO Y PROCEDIMIENTO

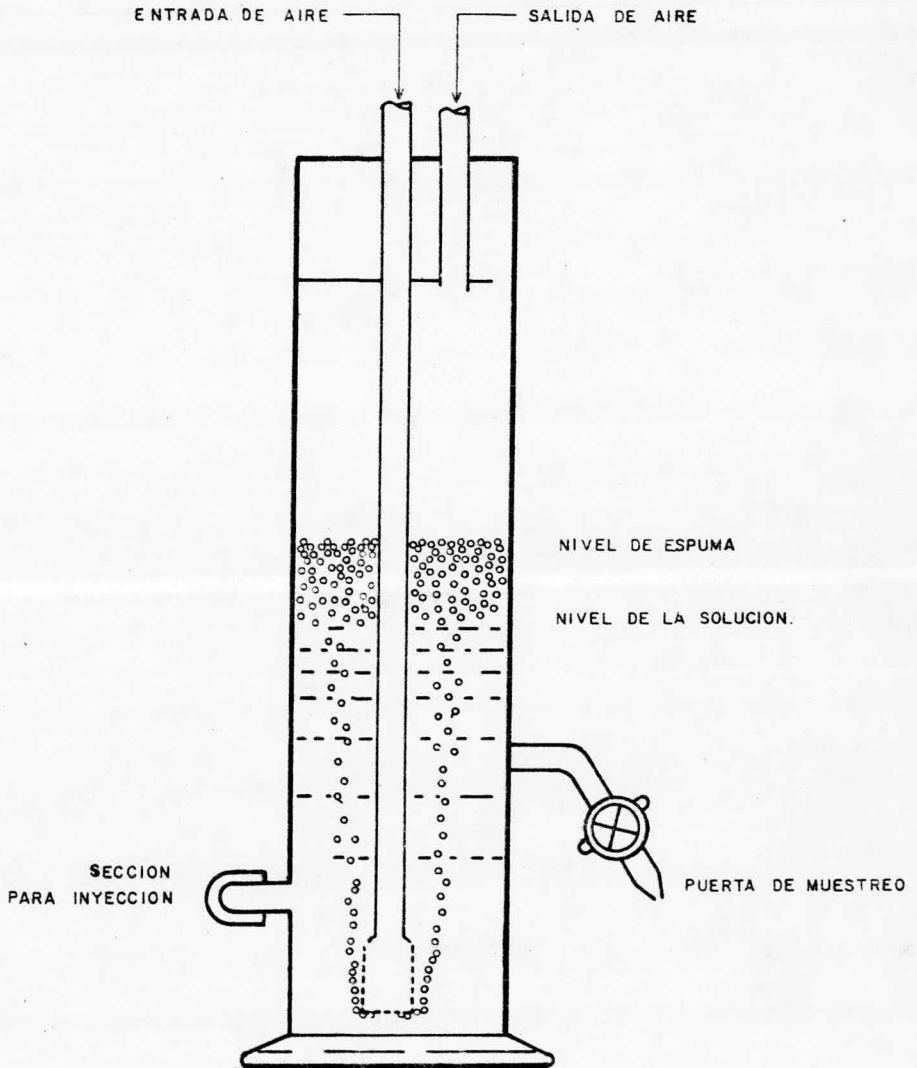
El aparato experimental para el estudio de la técnica de flotación iónica comprenden una celda de vidrio diseñado especialmente y la figura 6-1 es un dibujo de ella.

La celda de vidrio de la figura 6-1 se fabrica con un cilindro de vidrio graduado que contiene partes para efectuar inyección del colector, lo cual se hace con una jeringa y tiene una porción para extraer muestra del volumen de la solución. La celda contiene un tubo de dispersión del aire hecho de vidrio poroso con porosidad de 25 a 50 micrones. Durante la flotación el aire se proporciona a razón constante y se mide con un rotámetro. La celda también es provista con un tubo de derrame, el cual se puede usar para coleccionar la espuma producida durante el experimento.)

Los volúmenes manejados en la celda son 300 ml de solución. El procedimiento empleado fue el siguiente:

- 1.- La celda se llena con 300 ml de la solución particular en estudio.
- 2.- Se proporciona el flujo de aire requerido (en muchos casos, se empleó un gasto de 450 ml/min.)
- 3.- Se inyecta un volumen preseleccionado de la solución colectora lo cual se efectúa con la jeringa.
- 4.- Después que ha transcurrido un cierto lapso de tiempo (generalmente de 10 a 20 minutos) se toman muestras de la solución tratada y se guarda para análisis químico.
- 5.- Los pasos (3 y 4) se repiten hasta que no se notan cambios o

ESQUEMA DE LA CELDA DE FLOTACION



hasta que se ha agregado una cantidad específica de colector.

6.- Se analizan las muestras y se calcula el porcentaje de extracción.

Igualmente en varios experimentos que involucraban regeneración o recuperación, se intenta colectar el producto total de la flotación el cual está concentrado en la capa de espuma.

RESULTADOS

Remoción de cromo (hexavalente). Los experimentos iniciales en la flotación iónica se efectúan con el objeto de proyectar posibles colectores, los cuales puedan efectuar la remoción del cromo hexavalente.

El ión dicromato, cargado negativamente, requiere la adición de un colector aniónico. Investigaciones previas demuestran que ciertos colectores aniónicos, tales como compuestos cuaternarios de amoníaco de cadena larga dan buen resultado para la flotación de cromo hexavalente en solución acuosa.

Con el fin de seleccionar un colector adecuado, se evalúan 7 colectores aniónicos. Los compuestos seleccionados para el estudio son compuestos orgánicos de amoníaco primario, terciario y cuaternario, los cuales forman parte de un grupo orgánico de cadena larga que contiene entre 10 y 16 átomos de carbono. Los experimentos se llevan a cabo con soluciones de cromo hexavalente de 10 ppm.

Los colectores evaluados y los resultados preliminares se muestran en la tabla 6-1. Como se demuestra en esa información se obtuvieron extracciones significativas de cromo con varios colectores. La diferencia básica observada fue que las aminas primarias (colectores 1, 2, 3 en la tabla) tienden a formar precipitados con los iones dicromatos y la operación se puede clasificar esencialmente como flotación por precipitación. La remoción de cromo con las aminas pri-

TABLA 6 - 1
 DATOS EXPERIMENTALES DE DIFERENTES COLECTORES EMPLEADOS
 PARA LA FLOTACION DE CROMO HEXAVALENTE

COLECTOR	Canti- dad usa da m.l. (a)	pH.	Cromo Concentración		% de remoción
			Inicial	Final	
(1) Dodecilamina	4	6.3	10	.8	92
(2) Tetradecilamina	3	6.3	10	.6	94
(3) Hexadecilamina	3	6.3	10	1.1	89
(4) N,N Dimetildode- cilamina	4	6.3	10	6.5	35
(5) Bromuro de Decil- trimetilamonio	4	6.3	10	8.5	15
(6) Bromuro de Etil- hexadecildimetil- amonio	.5	6.3	10	3.2 ^(b)	68
(7) Cloruro de Hexade- cilpiridinium	.5	6.3	10	6.6 ^(b)	34

(a) La solución se prepara disolviendo el reactivo en isopropanol, La amina se neutraliza con HCl, obteniendo pH de 7.

(b) Debido a la formación de espuma, se pierde parte de la solución.

marías varía de 89 a 94%; el colector remanente no remueve cantidades significativas de cromo, ni causa formación excesiva de espuma y con ello tampoco se tienen pérdidas significativas de la solución. Por ejemplo el colector (6) usado en los estudios previos, remueve alrededor de 70% de cromo; sin embargo, la fracción de espuma suma más de la mitad del volumen inicial de la solución. Esta tendencia a formar espuma produce un volumen grande de solución espumosa en un sistema de operación continua y evitaría la obtención de concentración alta de cromo para la disposición final. Colector (4) hasta el (7), aunque exhiben propiedades de flotación iónica, se eliminaron para consideraciones posteriores.

Los experimentos subsecuentes con soluciones de cromo hexavalente se efectúan para investigar los efectos de las variables de flotación sobre la extracción de cromo, empleando amina primaria como colector, entre las variables que se consideraron están el pH, concentración de cromo y las cantidades del colector agregado.

Las variaciones del pH de la solución se hacen dentro de los límites de 2 a 10 y usando solución de cromo de 10 ppm con una amina C_{14} (tetradecilamina) como colector. Los resultados de estos experimentos se resumen en la tabla 6-2.

Estos datos demuestran que se puede emplear una escala amplia de pH y sin embargo se puede lograr una remoción efectiva de cromo hexavalente, extracciones mayores a 90% se obtienen en una variación de pH de 4 y 10. Con pH abajo de 4, la eficiencia de remoción decrece significativamente. Hubo también un incremento en la tendencia a formar espuma con los valores más bajos del pH.

TABLA 6 - 2
 DATOS DE FLOTACION QUE DEMUESTRAN EL EFECTO DEL pH EN LA
 REMOCION DE CROMO HEXAVALENTE

pH Inicial	Cantidades de Co- lector agregado (a) m l	Cromo Inicial	Concentración Final	% de remoción
2	2	10	2.9	71
3	2	10	1.75	82.5
4	2	10	.85	91.5
4	3	10	.67	93.3
6	3	10	.6	94
8	3	10	.27	97.3
10	3	10	.23	97.7

(a) El colector es tetradecilamina Hcl, 20 gpl en isopropanol.

Se efectuaron una serie de experimentos para investigar el efecto de la concentración de cromo y el consumo de reactivo a diferentes concentraciones, los datos obtenidos de tres experimentos en la celda pequeña de vidrio con soluciones iniciales que contienen 1,10 y 100 ppm de cromo se muestran en la tabla 6-3. Estos datos muestran como se esperaba que la remoción de cromo más eficiente se obtiene en soluciones más concentradas. (Se nota que mayores cantidades de cromo por mg de colector agregado, se remueven con concentraciones más altas). También se nota que las concentraciones de cromo residual se podrán reducir a valores más bajos (.07 ppm cromo) si la solución inicial se diluye suficientemente.

TABLA 6 - 3

DATOS DE FLOTACION DE UNA SOLUCION QUE CONTIENE CROMO CON CONCENTRACIONES INICIALES DIFERENTES

Concentración inicial de cromo (a) ppm	Cantidades de colector <u>agregado</u> (b) ml	Concentración final de cromo ppm	Porcentaje de remoción	Eficiencia de remoción Mg Cr/mg colector
1	1	.13	87	.013
	2	.07	93	.0017
10	1	3.72	63	.094
	2	1.27	87	.065
	3	.87	91	.046
100	2	77	23	.173
	4	54.5	45	.171
	6	32	68	.17
	8	20	80	.15

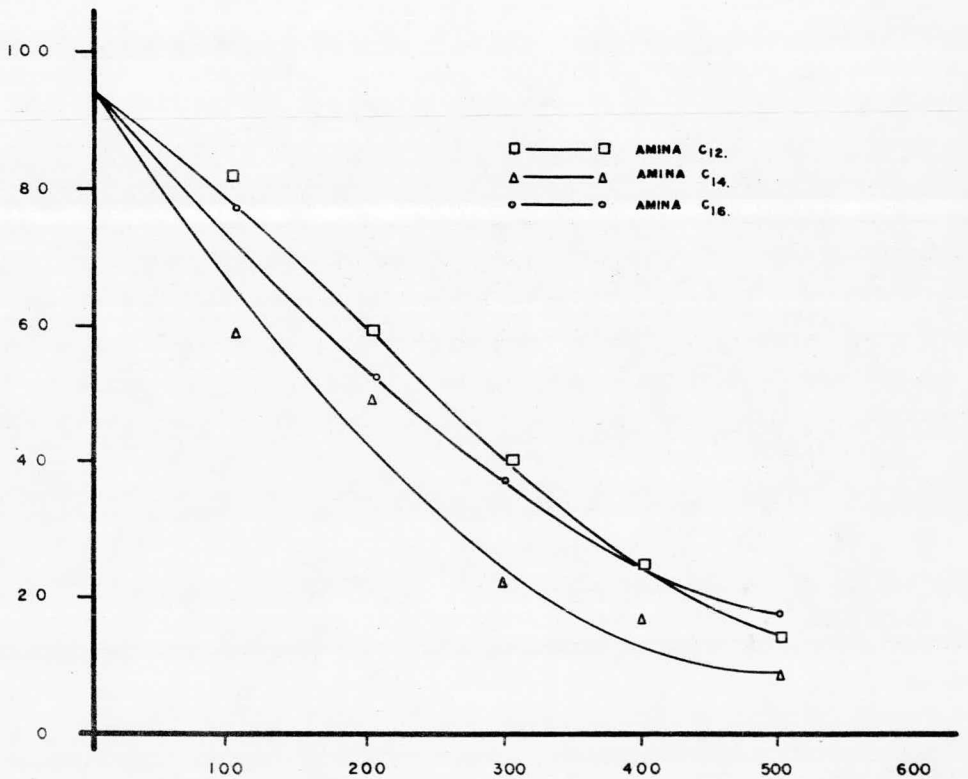
(a) El volumen de la solución inicial es de 300 ml; pH 6.

(b) El colector es tetradecilamina HCl. 20 gpl en isopropanol

Debido a que la eficiencia de remoción es el factor de mayor prioridad para determinar la economía del proceso, se obtienen datos adicionales sobre esta variable para las aminas primarias, las cuales se emplean como colectores por flotación. Las corridas se hicieron con volúmenes de soluciones de un litro y con concentraciones de 10 ppm o 100 ppm de cromo hexavalente. Los resultados obtenidos están resumidos en las gráficas 6-1 y 6-2 en las cuales el peso de cromo removido se traza en una gráfica comparando con el peso de colector agregado. La eficiencia de remoción en algún punto durante la extracción, se puede determinar calculando la pendiente de la curva considerada. De esta manera, la eficiencia máxima de remoción se encuentra cuando

**EFICIENCIA DE REMOCION
DE CROMO CUANDO SE EMPLEAN
DIFERENTES COLECTORES A UNA
SOLUCION DE 100 p p m**

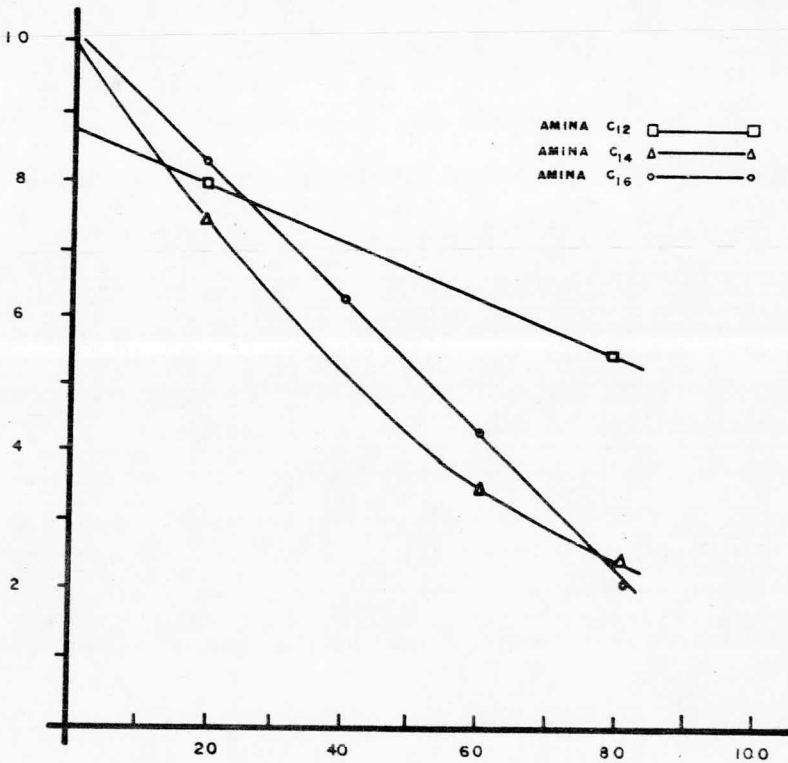
CONTENIDO DE CROMO
EN LA SOLUCION mg. g



mg. de.
COLECTOR

**EFICIENCIA DE REMOCION DE CROMO
CUANDO SE EMPLEAN DIFERENTES
COLECTORES A UNA SOLUCION DE 10 ppm**

CONTENIDO DE CROMO
EN LA SOLUCION
mg.



mg. DE COLECTOR.

se remueven .27 mg de cromo con un mg de amina agregada. Este valor se ajustó a la predicción basada en la reacción entre la amina y los iones dicromatos; así, la obtención de una mayor eficiencia de remoción en una planta piloto es diferente. Se nota también que estos datos muestran una eficiencia un poco más baja si se emplean otras aminas como colectores, o si la extracción se conduce en un punto en donde se encuentra una solución de cromo muy diluida.

REGENERACION

La necesidad de estudiar la posibilidad de regeneración se acrecienta por el hecho de que obtiene una extracción alta de cromo, pero la eficiencia de extracción fue tal que el proceso será antieconómico para ciertas aplicaciones.

El costo relativamente alto de las aminas primarias, las cuales son los únicos colectores adecuados para remover cromo hexavalente, indica que es necesaria la recuperación y el reuso.

Para tener una evaluación válida de la economía del proceso, se realizó un estudio breve de los procedimientos de regeneración aplicables y que podrán ser incluidos en el proceso. El proceso de regeneración consiste en tratar el colector gastado en la flotación usando un ácido fuerte o solución cáustica diluida.

El experimento inicial de regeneración ácida, demuestra que este método no es factible. Aunque el cromo hexavalente fue liberado de la amina, ésta sufrió degradación y no remueve cromo en los ciclos de flotación subsecuentes.

Los datos experimentales mostrados en la tabla 6-4 ilustran los resultados generales obtenidos con regeneración cáustica, la cual se aplica después de la flotación de la solución de cromo de 100 ppm empleando como colector una amina de C_{14} . Durante este experimento se re-

cupera casi totalmente el colector empleado y se regenera cáusticamente, pudiéndose emplear en tres ciclos regenerativos.

TABLA 6 - 4

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA REGENERACION Y REUSO
DEL COLECTOR DE CROMO HEXAVALENTE

Peso del colector	mg	Volumen ml	Cr ⁶⁺ inicial ppm	Cr ⁶⁺ final	Cr ⁶⁺ extraído mg	% aparente de recuperación Cr ⁶⁺	% aparente de recuperación de Cr ⁶⁺
Ciclo 1							
Flotación	500	1000	1000	10	90	90	
Regeneración	(a)	170 ^(b)	0	500	85		94
Ciclo 2							
Flotación	(a)	1000	100	17	83	83	
Regeneración	(a)	170 ^(b)	0	485	82.5		99
Ciclo 3							
Flotación	(a)	1000	100	39	61	61	
Regeneración	214.7	170 ^(b)	0	330	56.1		92

(a) El colector que hay en la espuma se recupera totalmente y se reusa para ciclos subsecuentes.

(b) Solución de regeneración al 1% de NaOH.

Los resultados muestran una pérdida en la eficiencia de flotación después de dos regeneraciones (el porcentaje de remoción decreció de 90 a 61), pero se tiene una recuperación casi completa de cromo hexavalente. Esta disminución en la eficiencia es debido probablemente al decremento de la cantidad de colector disponible durante los ciclos de flotación subsecuentes, puesto que alrededor del 60% del colector inicial se pierde después de tres regeneraciones. Las causas de la pérdida de reactivos no se pueden determinar en el experimento a escala pequeña. Es posible que la amina sea lo suficientemente soluble en agua que permita alguna pérdida en fase acuosa. Las pérdidas de material al manejar las cantidades pequeñas de reactivos en el experimento a escala y la separación incompleta de fases son escapes posibles para decrecer las cantidades de colector disponible para los ciclos sucesivos. Una medición exacta de la eficiencia de utilización del reactivo, sólo se puede obtener en escala grande, y en experimentos continuos.

REMOCION DE CROMO (TRIVALENTE)

Una alternativa que se presenta para tratar el efluente de la flotación iónica, es una técnica que involucra la reducción de cromo hexavalente a la forma trivalente, con la subsecuente remoción de cromo trivalente como hidróxido. La remoción del hidróxido mediante flotación, puede ser más económica que la remoción de cromo hexavalente, puesto que la flotación se puede efectuar con menos colector, eliminando la posibilidad de regeneración. El método es esencialmente el mismo que se emplea en plantas grandes, excepto que el hidróxido de cromo se remueve por sedimentación y clarificación. Para el tratamiento de agua de enjuague diluida, la técnica de flotación puede tener alguna ventaja sobre las sedimentaciones.

Al resumir una serie de experimentos sobre la flotación de cromo

trivalente se encuentra que esta forma del cromo se puede remover de manera efectiva, introduciendo un colector tipo ácido grasoso neutralizado, como el laureato de potasio.

Datos como los indicados están ilustrados en la tabla 6-5 como se muestra, el procedimiento es efectivo para remover alrededor de 95% del cromo usando un pH de 9. En algunos casos el contenido de cromo disminuyó a .6 ppm

TABLA 6-5
DATOS DE FLOTACION DE SOLUCIONES QUE CONTENIAN CROMO
TRIVALENTE

Exp. No.	pH inicial	ppm inicial	Cr ³⁺ final	porcentaje de remoción
22 A	5	100	N.A.	0
22 B	7	100	12.9	87.1
22 C	9	100	5.3	94.1
22 D	11	100	N.A.	0
25 A	7	10	2.1	79
25 B	9	10	.6	94
25 C	10.9	10	1.4	86

NOTA: los experimentos se efectúan agregando .2 ml. de una solución de 10 gpl de laureato de potasio a 300 ml de la solución a tratar.

N.A sin analizar (las soluciones finales no muestran extracción aparente y por ello no se analizan).

ESTUDIO DE LA ADSORCION CON CARBON ACTIVADO

Descripción general del método.- El carbón activado se ha estudiado como tratamiento terciario de desechos de aguas domésticas. También

se ha usado para la adsorción de diferentes materiales en solución, incluyendo iones metálicos.

Las teorías modernas sostienen que la adsorción de materiales en solución, empleando carbón activado, está relacionada con las fuerzas de Vander Wall o dispersión. Estas fuerzas existen entre todas las moléculas y átomos, estén o no combinados químicamente y se pueden comparar con la fuerza gravitacional que ejerce la tierra sobre los objetos cercanos a ella.

La habilidad del carbón activado a adsorber un material dado, depende en gran parte del área de superficie. Cada partícula de carbón activado tiene una red inmensa de poros interconectados, los cuales son de diferente tamaño, y proporcionan un área de adsorción bastante grande, consecuentemente, la estructura del poro es bastante importante para determinar sus propiedades de adsorción.

Aunque no se saben las causas, se ha encontrado que hay sustancias que influyen en las propiedades de adsorción del carbón activado. El oxígeno combinado con el carbón, puede incrementar la afinidad por los compuestos polares y disminuir la afinidad por compuestos no polares; en algunos casos, la porción de cenizas inorgánicas del carbón, puede influir en el proceso de adsorción. Estos factores pueden tener mayor importancia en la adsorción de materiales inorgánicos. Los carbones activados se clasifican de acuerdo a su forma física (polvoso o granular) y a su uso decolorante, en estado gaseoso, fase líquida). El carbón granular es aquel que tiene un tamaño de partículas mayores a 150 mallas y el pulverizado menores a la antes indicada.

Los carbones activados se producen empleando diferentes materias primas (carbón bituminoso, cáscara de nuez, lignita, residuos de molinos de pulpa y madera).

Durante el desarrollo del programa se estudiaron muchos tipos de

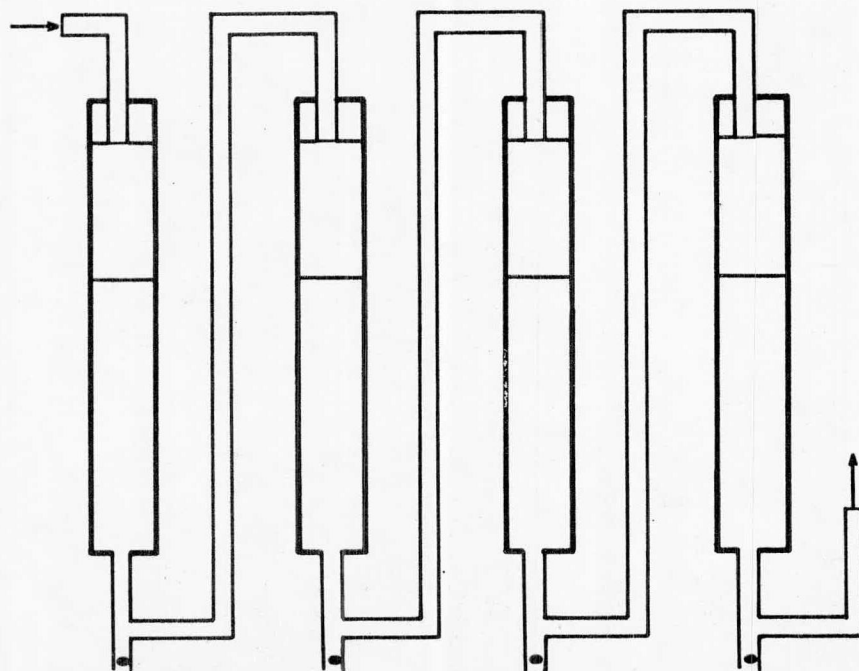
carbón activado y se ven las conveniencias de sus usos.

EQUIPO Y PROCEDIMIENTO

Experimentos preliminares tipo lote. En los experimentos de este tipo se mezclaron diferentes cantidades de carbón con una solución de dicromato y la mezcla se agitó durante un tiempo determinado a la temperatura del cuarto, la mezcla se filtra y posteriormente se analizó para saber el contenido del cromo.

Columna continua de carbón.- En los experimentos de adsorción continua, se emplea una distribución de cuatro columnas de vidrio como se muestra en la figura 6-2. Las columnas se construyen de tubos de vidrio Pyrex de 5.10 cm de diámetro y 76.0 cm de longitud. Mediante el bombeo de la solución a través de las columnas colocadas en serie, se obtiene un lecho de carbón activado de 3.050 metros de profundidad. El carbón granular se coloca sobre una malla de acero inoxidable de 65 mallas. Además se emplea una bomba que proporcione un flujo variable para transportar la solución a través de las columnas. El flujo de la solución se efectúa a través del carbón. Las columnas se construyen de manera que en la parte inferior se puedan tomar muestras para ser analizadas. El tipo de carbón seleccionado fue el Pittsburg tipo 01, el cual es un carbón granular con un tamaño de partícula de 20x50 mallas, esta selección se basa en los resultados totales obtenidos en los experimentos en lotes. El procedimiento usado en el experimento continuo consiste en bombear una solución preparada en el laboratorio, con diferentes concentraciones. En algunos experimentos sólo se emplea una columna, en otros, tres o las cuatro. De esta manera se puede observar el tiempo en que se está absorbiendo el cromo y el momento en que el carbón está cargado. Durante este experimento se puede determinar la capacidad de adsorción del carbón. Las variables estudiadas durante el experimento, son :

COLUMNAS CON CARBON ACTIVADO



- 1.- pH de la solución alimentada.
- 2.- Concentración de la solución.
- 3.- Flujo o tiempo de residencia.
- 4.- Forma iónica del elemento en solución (dicromato, cromato o ácido crómico)

RESULTADOS

En los experimentos tipo lote se realizan una serie de experimentos para comparar la efectividad de varios tipos de carbones.

Los resultados se muestran en la tabla 6-6 y en ellos se encuentra que los mejores resultados se obtienen con carbón bituminoso.

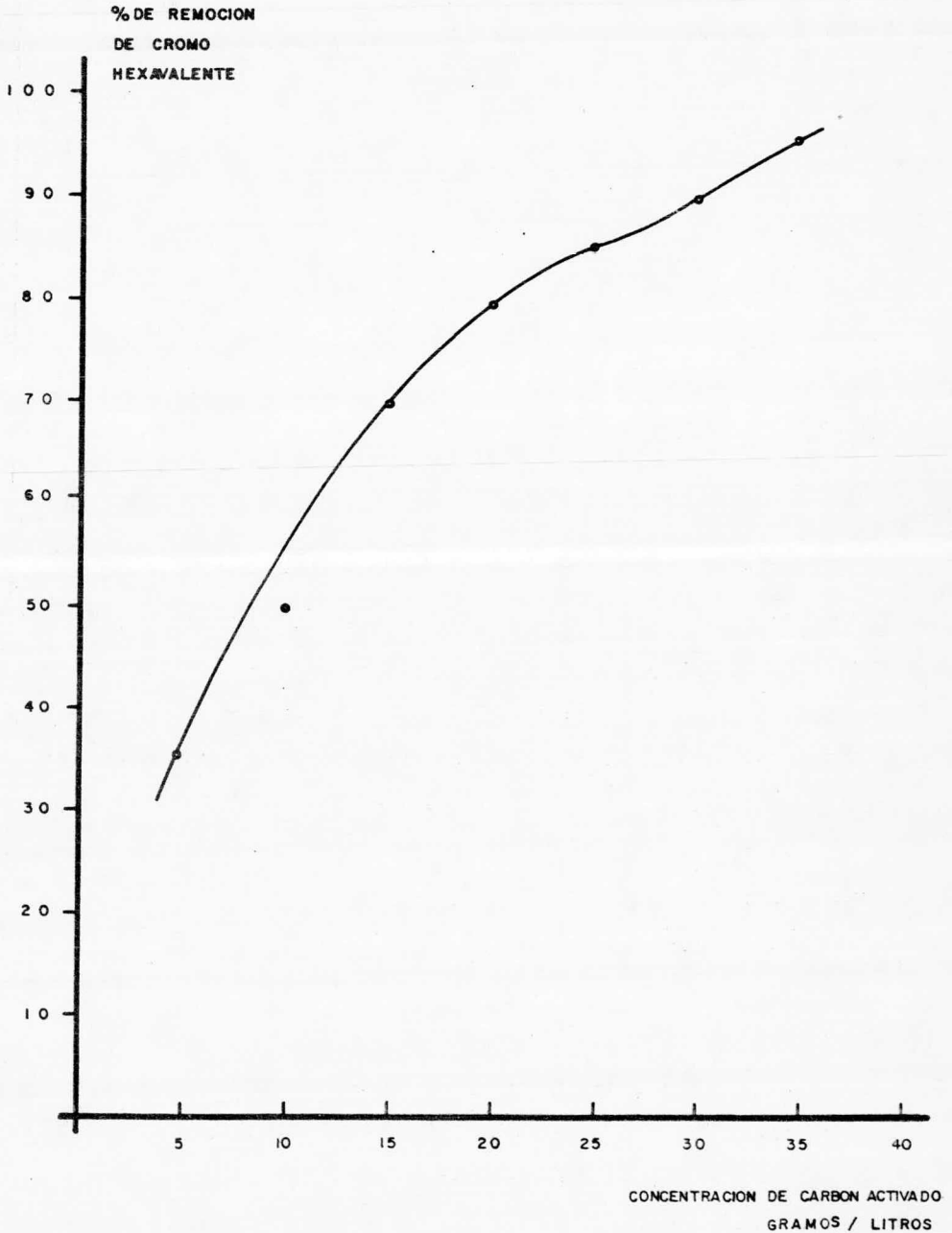
Para estudiar algunas de las variables que pueden afectar la remoción de cromo, se realizan varias series de experimentos adicionales empleando carbón Pittsburg r.c. pulverizado. Los resultados obtenidos sobre el efecto de la concentración de carbón, se muestran en la gráfica 6-3.

Cuando la concentración se incrementó a 35 gramos por litro, el porcentaje de remoción alcanza 94% y parece alcanzar su nivel en este punto, puesto que un incremento posterior a 40 gramos por litro no incrementa la cantidad de adsorción de cromo.

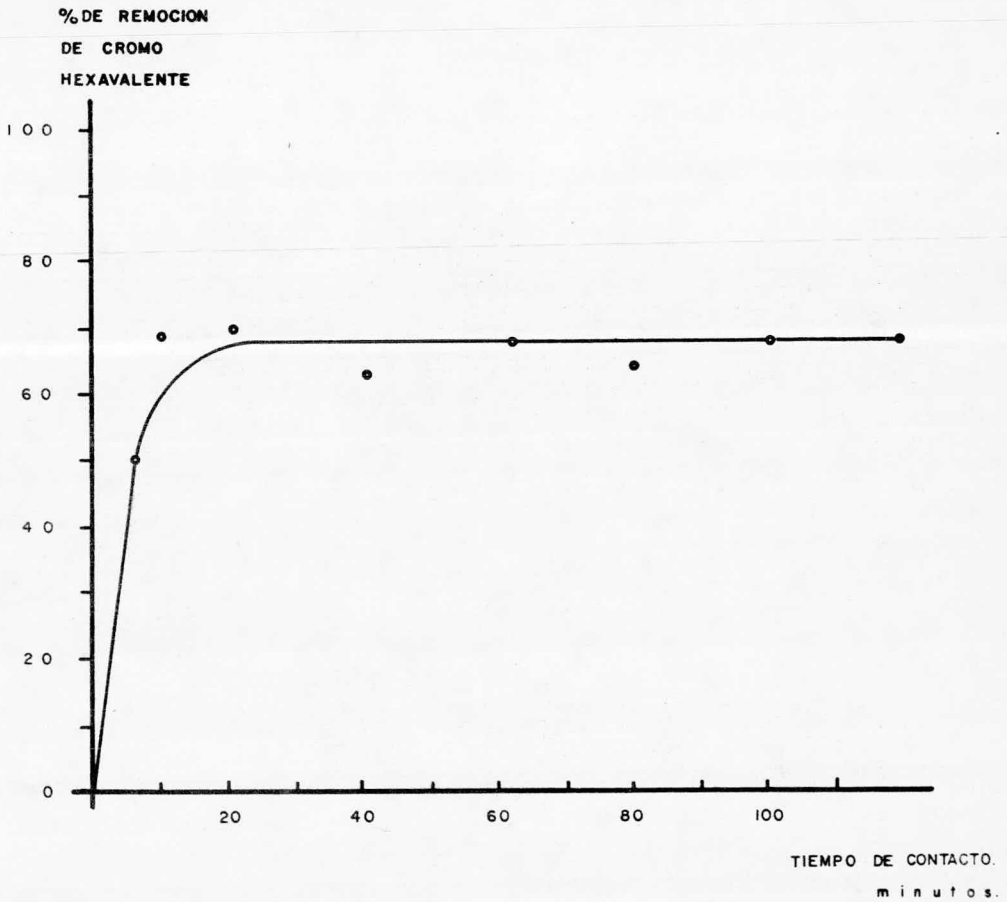
El efecto del tiempo de contacto con respecto a la remoción de cromo, se determina con una solución que contiene 10 ppm de cromo con 10 gpl de carbón en lapsos de tiempo de dos horas. Los resultados se muestran en la gráfica 6-4 e indican que la máxima adsorción ocurre dentro de los primeros 10 minutos después de este tiempo, se nota poca remoción.

El efecto del valor de pH sobre la adsorción de cromo, se muestra en la gráfica 6-5 se maneja una solución de cromo en forma de dicromato, con concentración de 10 ppm con un pH de 6. Durante estos experimentos el valor de pH se varía de 2 a 12 mediante la adición de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico, los resultados

**CARBON ACTIVADO REQUERIDO
PARA REMOVER CROMO HEXAVALENTE.**



EFFECTO DE LA DURACION DE CONTACTO SOBRE LA REMOCION DEL CROMO



EFFECTO DEL PH SOBRE LA REMOCION

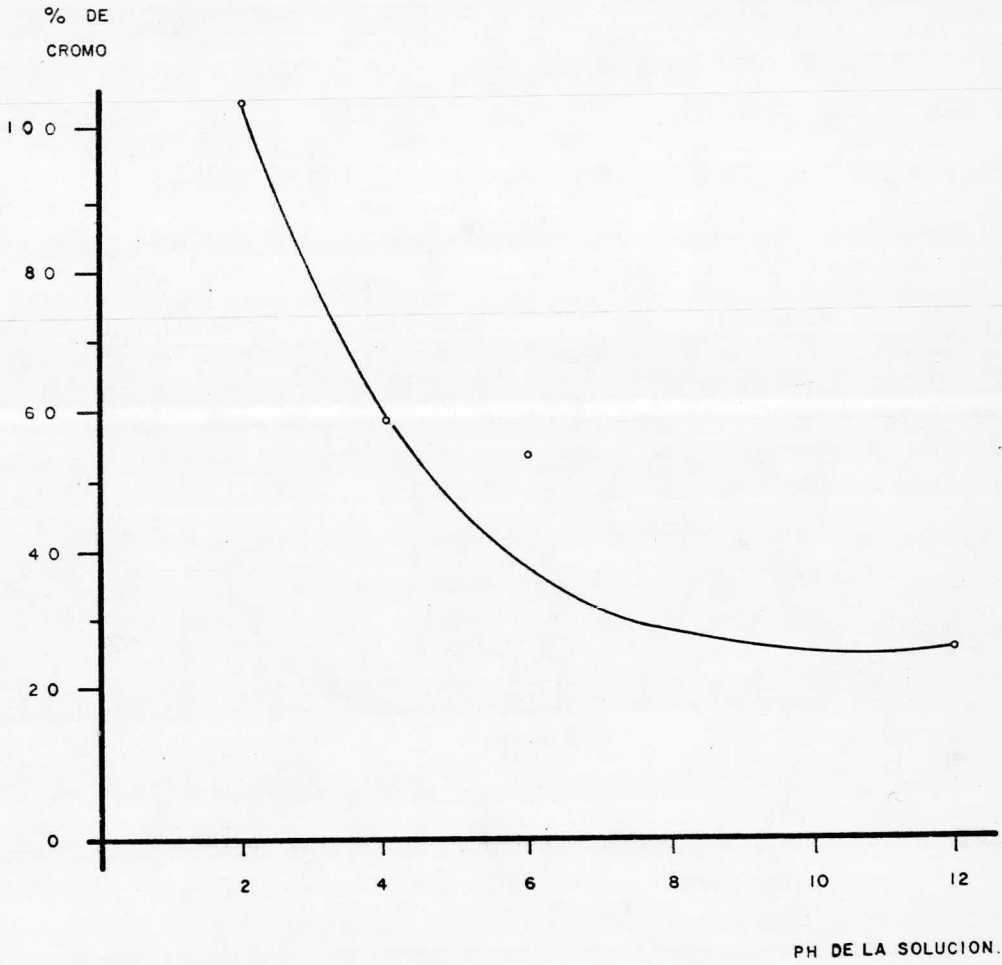


TABLA 6-6
EVALUACION DE VARIOS TIPOS DE CARBON ACTIVADO PARA
REMOCION DE CROMO HEXAVALENTE

Tipo de carbón activado	Características físicas	% aparente de re- moción de Cr^{6+} (a)
Pittsburgh-RC	Pulverizado	89
Pittsburgh-OL	Granular (20x50 mallas)	80
Pittsburgh-CAL	Granular (12x40 mallas)	67
Pittsburgh-SGL	Granular (3x30 mallas)	52
Nuchar-aqua A	Pulverizado	50
Nuchar-WVL	Granular (8x30 mallas)	47
Absorbite-XB	Pulverizado (no activo)	12
Absorbite-BB	Granular (no activo)	26
Absorbite-YD	Pulverizado (baja actividad)	14
Absorbite-PA	Granular (12x30 mallas)	17
Absorbite-XZ	Pulverizado	19
Absorbite-PC	Granular (10x50 mallas)	19
Absorbite-JF	Pulverizado	17
Absorbite-PK	Granular (10x20 mallas)	17
Cliffchar	Pulverizado	6
Cliffchar	Granular (10x20 mallas)	10

(a) En todas las pruebas las condiciones de experimentación son con una concentración de carbón de 10 gramos/litro y con un tiempo de 5 minutos.

indican que se requieren pH bajos.

Para determinar la capacidad de máxima adsorción se llevan a cabo experimentos con varias muestras de carbón y empleando soluciones con concentraciones de cromo entre 10 y 2000 ppm, los datos obtenidos se muestran en la gráfica 6-6. Estos datos muestran las isoterms de adsorción (capacidades de equilibrio de adsorción, con la concentración específica). Por ejemplo en el caso de concentraciones altas, de alrededor de 2000 ppm se nota que existen dos carbones con capacidades iguales; por ello la selección se basa en el aspecto económico.

En este caso, el carbón Nuchar es el más indicado, dado que es más barato que el carbón Pittsburg OL. Por otra parte las capacidades de cada carbón a concentraciones bajas, son totalmente diferentes.

Por ejemplo, el carbón Pittsburg OL, tiene el doble de capacidad que el Nuchar cuando se tienen concentraciones menores a 70 ppm, compensa con esto su costo unitario mayor.

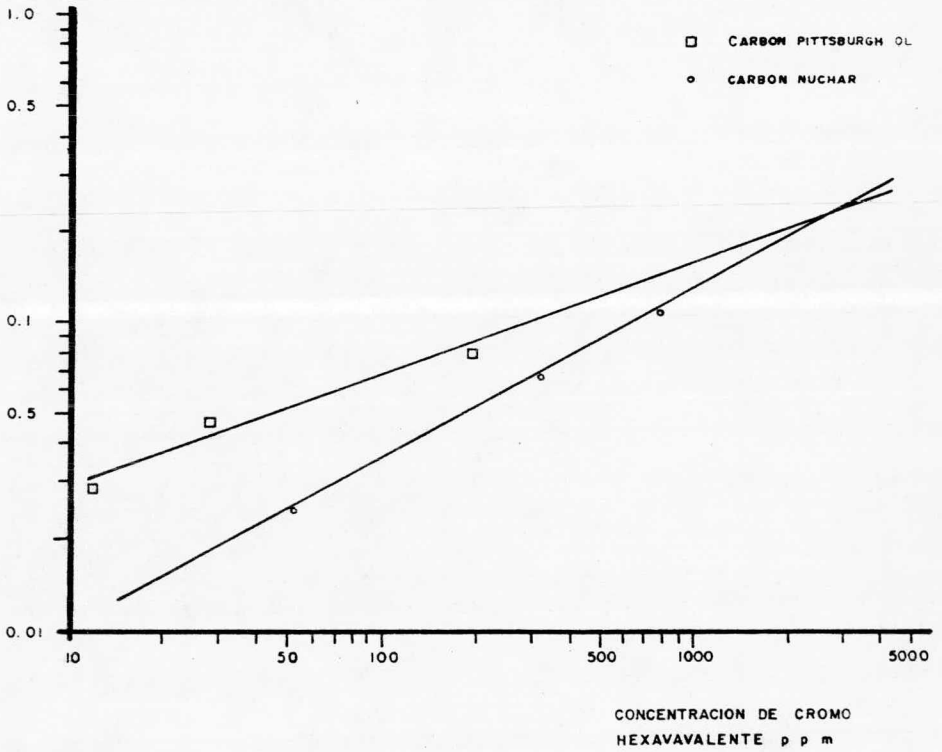
Además de los datos comparativos, en las isoterms se muestran las capacidades que se obtienen con cada tipo de carbón cuando se opera en un solo sistema de columnas. Los datos actuales obtenidos en esta serie de experimentos indican capacidades de adsorción superiores al 21% en peso del carbón, cuando se usa adsorción de cromo a concentraciones de 2000 ppm de cromo hexavalente. La operación bajo esas concentraciones se considera factible si el agua de enjuague se recircula en ciclo cerrado alrededor del tanque de enjuague. Por lo tanto, las capacidades de adsorción de un 20% se pueden considerar sistemas comercialmente aceptables.

En resumen, los experimentos en lote de remoción de cromo hexavalente que se encuentra en solución de desecho sintéticamente preparada, indican que :



ISOTERMAS DE ADSORCION DE CROMO HEXAVALENTE

CAPACIDAD DE ADSORCION
EN EL EQUILIBRIO
Kg. CROMO / Kg. CARBON



1.- El carbón Pittsburgh tipo R.C. pulverizado, es el que efectúa mayor porcentaje de remoción y el carbón Pittsburgh tipo OL granular, es el segundo. La diferencia entre el carbón pulverizado y el granular es casi insignificante.

TABLA 6-7
COMPARACION DE CARBON ACTIVADO GRANULAR Y PULVERIZADO EMPLEADOS PARA REMOCION DE CROMO, EMPLEANDO VARIAS CONCENTRACIONES

Concentración carbón gramos por litro	Remoción de cromo hexavalente Pitts- burgh granular	Pittsburgh pulverizado
5	57	74
10	80	89
15	86	96
20	91	96
25	93	96
30	94	96
35	96	96
40	98	97

2.- Que 35g de carbón por litro de solución de desecho absorbe la cantidad máxima de cromo hexavalente.

3.- No se tiene reducción de cromo cuando se tiene contacto con el carbón aún pH de 3 ó más grande.

4.- La máxima adsorción se obtiene en 10 minutos

5.- Se requieren bajos valores de pH (alrededor de 2 a 3) para obtener una remoción efectiva de cromo.

TABLA 6-8 EXPERIMENTOS CONTINUOS DE ADSORCION DE CROMO EN CARBON

Exp.	No. de columnas usadas	Solución reactiva	pH	volumen litros	contenido de cromo		ph en	Efluente volumen litros	Contenido de cromo		Cromo adsorbido		Capacidad de carga gramos Cr/gramos carbón
					ppm total	g			ppm ^b	g	g	%	
1	4	K ₂ Cr ₂ O ₇	6.3	1324.8	10	1.3	8	1324.8	0-2	.13 ^c	1.2	92.2	.002
2	4	K ₂ Cr ₂ O ₇	5.4	155.4	100	15.5	3-9	155.4	0-50	3.9 ^d	11.6	74.8	.017
3	1	K ₂ Cr ₂ O ₇	2.1	291.4	100	28.5	2-7	287.1	0-30	5.6 ^e	22.9	80.4	.032
4 _F	1	K ₂ Cr ₂ O ₇	4.0	203.5	100	20.4	2-7	203.5	0-50	4.2 ^e	16.2	79.5	.023
5	1	K ₂ Cr ₂ O ₇	4.0	18.9	100	1.9	8	18.9	0-20	.4 ^e	1.5	79.0	.002
		K ₂ Cr ₂ O ₇	4.0	18.9	100	1.9	6.8	18.9	0-10	--			
	1	K ₂ Cr ₂ O ₇	4.0	18.9	1000	18.9	6.8	18.9	0-10	.3	38	95.8	.055
		K ₂ Cr ₂ O ₇	2.5	18.9	1000	18.9	6.7	18.9	0-10	1.4			
		Total		56.7		39.7		56.7		1.7 ^e			
7 _g	1	CrO ₃	1.8	94.6	1000	94.6	3-4	94.6	0-5	3.4 ^e	91.2	96.4	.125
11 _g	1	CrO ₃	2	83.3	1000	83.3	3-4	83.3	0-1	5.5 ^e	77.8	93.4	.111
13 _g	1	CrO ₃	3.0	323.8	100	32.4	2-3	323.8	0-2	1.9 ^e	30.5	94.0	.043
14	1	CrO ₃	2.8	372.2	100	37.2	3-4	372.2	0-4	4.4 ^e	32.8	88.1	.048

- (a) Solución sintética en la cual se usaron los siguientes reactivos: K₂Cr₂O₇ = dicromato de potasio
CrO₃ = ácido crómico.
- (b) La concentración está dada en ppm
- (c) La estimación se realiza considerando que el efluente tiene en promedio 1 ppm
- (d) Se considera que el efluente tiene un contenido de cromo de 25 ppm
- (e) Basado en el resultado de análisis
- (f) El experimento se efectúa empleando una columna de carbón que no se había empleado en los experimentos anteriores
- (g) La solución alimentada en el experimento se prepara usando agua que no se destila ni deioniza.

COLUMNA CONTINUA DE CARBON

Se efectúan un total de 10 experimentos en forma continua usando una o más columnas de carbón. Las soluciones empleadas en las columnas contienen 10, 100 y 1000 ppm de cromo preparado con ácido crómico o dicromato. En los 7 primeros experimentos, se emplea para preparar las soluciones agua destilada o desionizada. En los tres experimentos finales se emplea agua común. El valor de pH de la solución alimentada varía entre 1.8 y 6.3

El flujo de alimentación varía entre 1.9 - 19 litros por minuto por $.1051 \text{ m}^2$ de área de lecho. Este flujo corresponde a un tiempo de retención de alrededor de 2 a 15 minutos.

La Tabla 6-8 Muestra los resultados obtenidos durante el experimento continuo de remoción de cromo.

En el primer experimento se emplean cuatro columnas de carbón. Cada columna se llena con 700 gramos de carbón tipo OL. La solución alimentada se prepara con agua destilada y dicromato de potasio la concentración es de 10 ppm de cromo y un valor de pH de 6.3. Se alimentaron 1324.8 litros de solución a razón de 1.9 litros por minuto por $.1051 \text{ m}^2$ de área superficial de carbón y con tiempo de retención de alrededor de 15 minutos. Durante el experimento se absorbieron 1.2 gramos de cromo de un total de 1.3 gramos alimentados (esto se efectúa en la primera columna). Esta cantidad da un porcentaje de adsorción de un 90% y da un valor .002 de la relación carbón-capacidad de carga (peso de cromo, por peso de carbón). Esta relación es mejor que la obtenida en alguno de los experimentos tipo lote.

Aunque en la primera columna se adsorbe un 92% del cromo, en la columna siguiente se absorbe el 8% restante. Este experimento se descontinúa puesto que se considera que las soluciones de concentracio-

nes más altas y alimentadas a mayores velocidades darían los datos necesarios más rápidamente.

En el experimento 2, se emplearon las cuatro columnas. La concentración de la solución se aumenta a 100 ppm y la velocidad de alimentación se incrementa hasta que se obtenga un tiempo de retención de cuatro minutos. Durante la corrida se adsorbe el 75% de los 15.5 gramos de cromo alimentado, con lo cual se obtiene una capacidad de carga de .017. El incremento en la capacidad se debe probablemente a que se experimenta con un pH bajo (5.40) y se emplea una concentración más alta.

Los experimentos 3 y 4 se efectuaron usando solamente una columna. Los valores de pH son 2.1 y 4, los tiempos de retención de 4 y 3 minutos. En ambos casos la adsorción es de alrededor del 80% de cromo alimentado. Las capacidades de carga son mejores que en los dos experimentos iniciales (.032 y .023). El experimento número 5 se efectúa usando las mismas condiciones que en el experimento anterior, excepto que la columna se carga con carbón nuevo. Este experimento se suspende debido al alto contenido de cromo en el efluente tratado (8 a 10 ppm). Se piensa que puesto que no se ha lavado el carbón con ácido, se puede aumentar el pH de la solución a un valor mayor a 8, debido a la presencia de reactivos en el carbón, de lo anterior se deduce que lavando el carbón con solución ácida, se eliminan los materiales básicos.

En el experimento 6, se emplean 3 soluciones diferentes (100 ppm pH 4; 1000, pH 4; y 1000 ppm pH 2.5) Se adsorben 38 gramos de - 39.7 gramos de cromo alimentado. Este valor corresponde a un 96% de adsorción y una relación cromo carbón de .055. Este experimento parece confirmar lo que ya se ha encontrado con anterioridad, que la capacidad de adsorción aumenta con el incremento en la concentración

de cromo hexavalente y con pH abajo.

En los experimentos 7 y 11 se determina la capacidad máxima del carbón, cuando se alimenta una solución de 1000 ppm se encuentra que con valores de pH bajos, se tienen relaciones cromo-carbón de .125 y .111. Los datos obtenidos están resumidos en la tabla 6-8. Se tienen eficiencias de remoción de 95%.

Para los experimentos 13 y 14 se opera con columnas que se podrán usar bajo condiciones aplicables a unidades de escala comercial. Cuando se encuentra que el efluente contiene 1 ppm de cromo, se detiene el experimento, se regenera el carbón y se efectúa un segundo ciclo de adsorción (corrida 14). Se encuentra que aparentemente la eficiencia de adsorción del carbón no sufre menoscabo.

Los experimentos finales indican, que con soluciones de desechos que contienen concentraciones de 1000 ppm y con valores de pH de 4 o menores, se puede adsorber prácticamente todo el cromo.

También indican que es posible cargar el carbón cuando menos con 10% del peso de cromo.

REGENERACION

Durante la experimentación de la adsorción de cromo sobre carbón activado, se estudian varias técnicas de regeneración para el reuso del carbón. Se prueban varios tipos de regeneración. Estas se efectúan con:

- 1.- Hidróxido de sodio
- 2.- Acido sulfúrico
- 3.- Acido clorhídrico
- 4.- Agua
- 5.- Acido acético

En la tabla 6-9 se tienen los resultados obtenidos en los experimentos de regeneración y recuperación de cromo. Los datos indican que :

1.- Que tanto el hidróxido de sodio como el ácido sulfúrico son regenerantes bastante efectivos. Empleando únicamente ácido sulfúrico, éste remueve todo el cromo adsorbido. Cuando se emplea el hidróxido de sodio, la remoción de cromo disminuye después de extraer alrededor de 2/3 del cromo total (experimentos 1, 6, 7, 11).

2.- La regeneración por medio de ácido sulfúrico origina la reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente (experimentos 3, 4, 6, 7, 11) Si se desea la recuperación del cromo, no es adecuado regenerar con ácido sulfúrico. Sin embargo para fines usuales, la regeneración con ácido sulfúrico puede ser aplicable, dado que el cromo trivalente se puede vender.

3.- La regeneración con hidróxido de sodio permite quitar el cromo en este estado hexavalente como cromato de sodio, el cual es recuperable.

4.- Tanto la regeneración con hidróxido de sodio y ácido sulfúrico, parecen ser técnicas factibles de funcionar. Esto se confirma con el experimento 13, en el cual el carbón regenerado parcialmente se reusa sin que se note disminución de eficiencia. Sin embargo es posible que si se efectúan numerosos ciclos de regeneración, se pueda tener una disminución significativa en la eficiencia de adsorción.

5.- La concentración máxima de cromo recuperable, puede establecerse en la experimentación y se obtienen relaciones de 25:1 con evidencias de que se pueden obtener relaciones mucho más elevadas.

TABLA 6-9 EXPERIMENTOS DE REGENERACION DE CARBON

Exp.	Cromo Adsorbido en el carbón	Regeneración solución tipo	Volumen usado litros	Cromo recuperado por regeneración		Gramos regenerante/gramos Cromo.
				gramos	por ciento de Cr ⁶⁺ alimentado.	
1	1.2	1%Naoh	12.9	.79	68.8	129
		-- H ₂ O	6.0	.15	12.5	---
		1% H ₂ O	1	.12 ^b	10	83
		Total	19.9	1.06	88.3	
2	11.6	10% H ₂ SO ₄	18.4	9.41 ^b	81	195
3	22.9	10% H ₂ SO ₄	18	19.1	83.4	94
4	16.2	10% H ₂ SO ₄	7	16.3	100	43
5	11.5	10% H ₂ SO ₄	4	1.7	100	235
6	38	1% NaOH	8.3	27.5	72.3	3
		5% H ₂ SO ₄	4	10.5 ^b	27.7	19
		Total	12.3	38.0	100	
7	91.2	1% NaOH	11.5	60.5	66.4	2
		5% H ₂ SO ₄	8.5	27.0	29.6	16
		Total	20.0	87.5	96.0	
11	77.8	1% NaOH	17.0	51.0	65.6	3
		5% H ₂ SO ₄	11.7	18.5 ^b	23.8	32
		5% HCl	1.8	0.2	0.2	450
		20% CH ₃ COOH	6.0	0.4	0.4	300
		Total	36.5	70.1	90.0	
13	30.5	1% NaOH	5.9	15.3	50.2	4
		.8% H ₂ SO ₄	7.1	4.6	15.3	13
		Total	13	19.9	65.5	
14	32.8	1% NaOH	5.1	13.3	40.6	4
		-- H ₂ O	18.7	5.3	16.1	--
		Total	23.8	18.6	56.7	

a.- NaOH = Hidróxido de sodio

H₂O = Agua

H₂SO₄ = Acido sulfúrico

HCl = Acido clorhídrico

CH₃COOH = Acido acético

b.- Recuperado como cromo reducido.

ESTUDIO DE LA EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

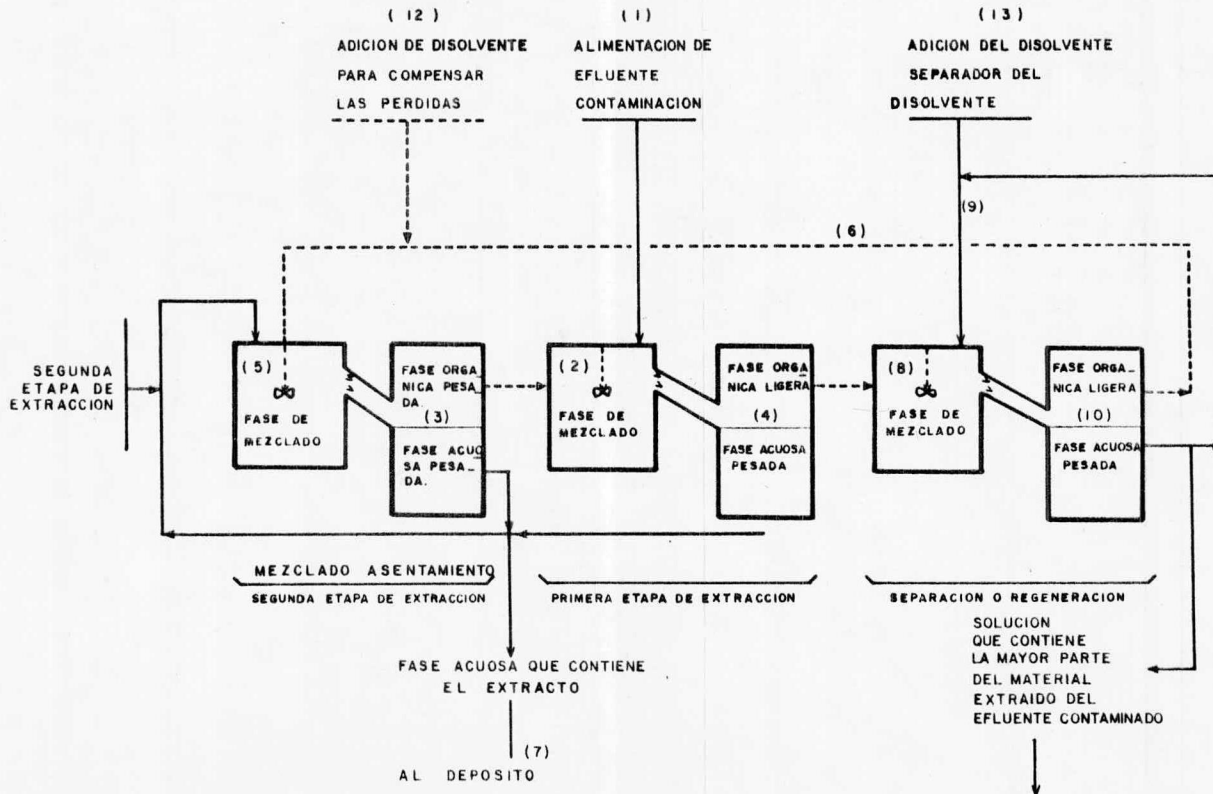
Descripción general del método.- El proceso de extracción líquido-líquido se puede aplicar para tratar aguas de desecho con determinados metales, esto se muestra en la fig. 6-3. Los desechos siguen la dirección de la línea continua a través del sistema dentro del primer paso de mezclado (identificado como 2), siguiendo el primer paso de asentamiento (4). Aquí se separan las fases, la fase acuosa que ha eliminado parte del contaminante, pasa a una segunda etapa de mezclado y asentamiento (5 y 3), en donde se remueve prácticamente el contaminante remanente. La fase orgánica que contiene el compuesto extraído, pasa a contracorriente a través del sistema de extracción de dos pasos, a lo largo de la dirección indicada en la línea punteada (los pasos son 5, 3, 4 y 8).

Como resultado del asentamiento (4), se tienen etapas de regeneración (8 y 9), en donde se quita la carga de contaminante y se restaura la composición original de la sustancia empleada en la extracción. El material orgánico regenerado se regresa mediante recirculación a la etapa de extracción (6). En la sección de regeneración el agente regenerante se recircula a través del mezclado-asentamiento (8 y 10) para someterlo a tratamiento.

El bosquejo de la figura 6-3 es del llamado tipo horizontal, consta de agitación mecánica-asentamiento, en el cual en cada etapa se dispersan íntimamente las fases, lo cual se efectúa en un recipiente con agitación y se le permite fluir por gravedad a otro tanque de asentamiento para separar las fases. Por ello, cada etapa requiere dos tanques separados. Se pueden emplear otros tipos de mezclado y asentamiento mecánico. También se tiene el tipo vertical, en el cual para impulsar los agitadores de cada sección de mezclado se posee solamente una flecha vertical y los tanques poseen separadores similares a

FIG. 6 - 3.

EXTRACCION EN DOS ETAPAS Y CON UNA SOLA SEPARACION



los usados en el laboratorio. Existen otros tipos de equipos de extracción líquido-líquido que podrían aplicarse a los desechos de determinados metales. Estos son:

1.- Columnas de diversos tipos, en las cuales no se emplea agitación, entre ellas las columnas de platos perforados, columnas de burbujeo con capuchón, columnas empacadas, columnas con espreado.

Estos aparatos se podrían aplicar al tratamiento de desechos provenientes del terminado de metales.

2.- Columnas con agitación mecánica, de las denominadas columnas de pulsación. Estas también se podrán aplicar para tratar residuos de terminado de metales, pero serán más costosas que las columnas de espreado.

3.- Mezclado centrífugo.- El asentamiento se puede acelerar haciendo un tratamiento rápido y con ello se reduce el tamaño del equipo. Estos son generalmente más caros, pero requieren menos espacio.

QUIMICA DE LA EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO.

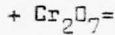
El mecanismo involucrado en la extracción líquido-líquido se puede explicar con mayor claridad empleando un ejemplo.

Para extraer el cromo hexvalente se pueden emplear varios compuestos orgánicos, uno de los más investigados es el llamado alamina 336, que lo fabrica General Mills. Otra de las sustancias investigadas, aunque en menor escala fue ambertila La1, fabricada por Rohm and Haas. El primer compuesto es una amina terciaria, el segundo una amina secundaria.

El mecanismo de reacción de la amina con el cromo hexavalente es el siguiente:



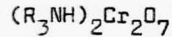
Alamina 336



Ion dicromato, como podría existir en el agua de enjuague



Ion hidrógeno en la forma en que se podrá encontrar en condiciones ácidas



Compuesto de Amina con dicromato



Soluble en que
rosina o en
otros disolventes;
solubilidad nula
o baja en agua.
Se usa general-
mente en solucio
nes diluidas con
querosina, en con
centraciones de 5%

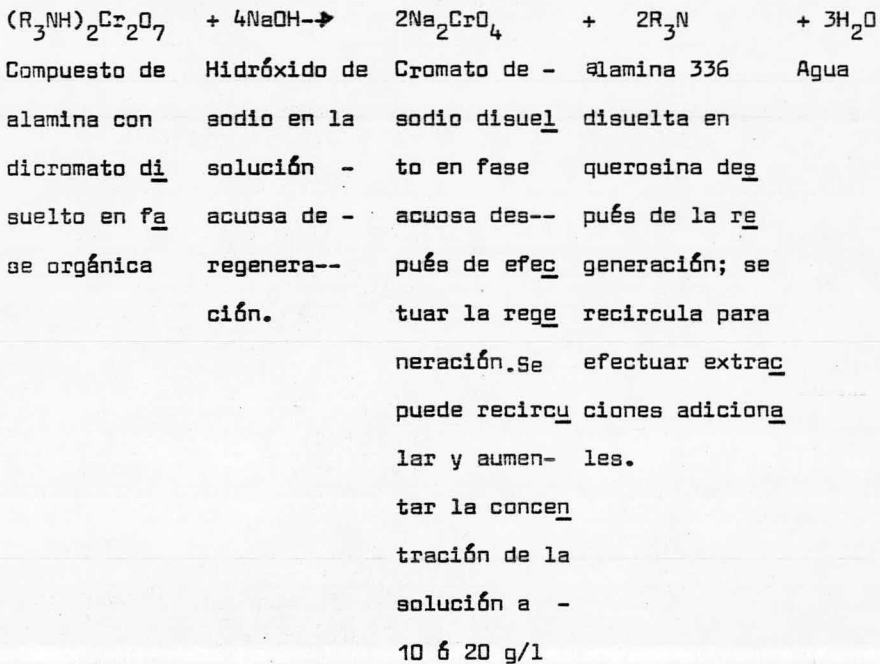
Otro mecanismo será convertir primero la amina a un sulfato de amina y así reaccionará con la solución cromo; pero el efecto total, las condiciones requeridas, etc. no tiene gran variación con respecto a lo que se tiene en la reacción anterior.

Después de efectuar el mezclado y separar las fases en el equipo de extracción, se remueve el compuesto de cromo disuelto en la fase orgánica para su recuperación. En la operación de regeneración la finalidad es quitar el cromo que se encuentra combinado con la amina, formando una fase acuosa concentrada y de ésta restaurar la amina a su composición original, de manera que se pueda recircular y emplearse para extraer el cromo de desecho adicional.

Cuando la extracción de cromo de la solución de desecho requiere condiciones de acidez, la reacción de regeneración requiere medio alcalino. La reacción de regeneración se efectúa de acuerdo a la -

Soluble en querosina
o en otros disolventes
orgánicos; poco solu-
ble en agua; permane-
ce disuelto en la fa-
se orgánica después
de la separación.

reacción siguiente:



Requerimientos para factibilidad.- Para efectuar la extracción líquido-líquido en el tratamiento de desechos de determinados metales se deben reunir las condiciones siguientes:

(1) La extracción del cromo del agua residual de enjuague se efectúa prácticamente en su totalidad. Aunque en la actualidad hay cierta tolerancia en las legislaciones, puede llegar el día en que se tenga que satisfacer limitaciones tan bajas como una o dos ppm de cromo.

El proceso de extracción líquido-líquido debe alcanzar tales límites.

(2) Se debe efectuar una recuperación eficiente del reactivo.

(3) La operación de regeneración produce una solución altamente concentrada de contaminantes. El cual se recupera o se destruye.

(4) El efluente de la solución tratada debe ajustarse a los valores

tolerados en la localidad en cuanto a contenido de aceite. En las restricciones de los E.E. U.U. no se tiene bien especificado los límites de tolerancia ya que estos se toman en algunos casos como aquellas cantidades que convierten el agua en inadecuada para un uso determinado.

Es común en la extracción líquido-líquido en la cual se usan sustancias aceitosas tales como querosina, la que está dispersa con el desecho, que se obtenga aceite en la fase acuosa. Por ello el proceso se debe operar de manera que la sustancia aceitosa contenida en el desecho descargado esté dentro de los límites permitidos. El control del contenido de aceite puede tener importancia cuando se reusa parte del agua en el enjuagado, debido a los posibles efectos en la calidad de la operación de cromado.

(5) La operación es relativamente simple y se requiere un tiempo mínimo.

(6) Los costos tanto de capital como de operación son razonables.

EQUIPO Y PROCEDIMIENTO

Los experimentos en lotes, preliminares se efectúan en separadores embudos, empleando el procedimiento de una etapa. En estas corridas el pH se ajusta al valor adecuado para efectuar el mezclado. A la mezcla se le da un tiempo de 20 minutos para que efectúe la separación de fases, y la fase acuosa tratada se analiza para determinar el contenido del metal.

Las corridas subsecuentes de mezclado-asentamiento se efectúan en un aparato que consta de tres etapas de extracción, en el que la fase acuosa se alimenta en el compartimiento de mezclado, colocado al lado derecho.

Se proporciona agitación con agitadores de laboratorio para cada

etapa. La solución acuosa tratada se derrama del compartimiento de asentamiento al del lado izquierdo y la fase orgánica cargada se succiona del compartimiento de asentamiento colocado del lado derecho. Las corridas se efectúan con varios flujos, diferentes relaciones volumétricas fase acuosa-fase orgánica, y diferentes composiciones de soluciones acuosa y orgánica.

RESULTADOS

El programa se diseña para determinar que el proceso de extracción líquido-líquido puede satisfacer los requerimientos de factibilidad.

Los experimentos preliminares se efectúan para seleccionar los reactivos adecuados, los resultados de estos experimentos indican que al menos 3 de los reactivos probados efectúan una remoción de cromo bajo condiciones adecuadas de pH. Estas sustancias son:

- (1) Aliquat 336, una sal de amonio cuaternaria, fabricada por General Mills. Su precio se cotizó a \$ 24 por Kg.
- (2) Alamina 336, que es una sal de una amina terciaria que es producida por General Mills. Se puede obtener a un precio de \$ 20 el Kg.
- (3) Amberlita LAI que es una amina secundaria producida por Rohm and Hass. Se obtiene a \$ 15 el Kg.

Los resultados obtenidos en los experimentos preliminares empleando estos tres reactivos, están resumidos en la tabla 6-10. En la mayoría de los trabajos subsecuentes se emplea alamina 336. El aliquat 336 no se empleó debido a su alta solubilidad en agua (1%).

Es posible emplear amberlita 336 y que tenga tan buen funcionamiento como la alamina 336, en tanto no se rebase un pH de 2.

Indudablemente que se podrían aplicar para la investigación otros reactivos, probablemente todas las aminas.

TABLA 6-10 FUNCIONAMIENTO DE DIFERENTES AMINAS CUANDO SE EFECTUA UNA EXTRACCION EN LOTE

Reactivo	Cr ⁶⁺ ali- mentado ppm	Conc, en % del reacti- vo en la solución de extracción	Relación de volú- menes - acuoso sol de extrac- ción	Cr ⁶⁺ en la sol trata- da ppm	pH	% de Ex- trac- ción
Aliquat						
336	10	2	2:1	.2	.3-8	98
Aliquat						
336	10	.2	2:1	.2-1	1-3.8	90-98
Aliquat						
336	10	.2	10:1	.5-1.2	2	88-95
Aliquat						
336	10	2	2:1	.2-.8	.3-1	92-98
Aliquat						
336	10	2	2:1	2.4-3.6	2-4	64-72
Aliquat						
336	10	.2	2:1	.4-1.1	1-1.5	89-96
Amberlita						
LA1	10	2	2:1	2	.3-2	98
AMBERLITA						
LA1	10	.2	2:1	.9-1.3	.3-1.5	87-91

REMOCION DE CROMO

Los experimentos en lotes de la tabla 6-10, se efectúan con soluciones de cromo con 10 ppm. Se realizan otros experimentos con el mismo procedimiento, pero empleando soluciones de cromo concentradas y con soluciones de alamina 336 de concentración 2.5% empleando como

disolvente querosina-isopropanol. Los resultados están resumidos en la tabla 6-11

TABLA 6-11 EXTRACCION EN LOTE DE SOLUCIONES CONCENTRADAS DE CROMO USANDO ALAMINA 336

No. de	Cr ⁶⁺ alimen- tado ppm	Conc. en % del reac- tivo en la sol. de ex- tracción	Relación de volúmenes acuoso/sol. de extrac- ción	Cr ⁶⁺ en la sol. tra- tada ppm	pH	% de extrac- ción
100A	1000	400	200	27	1.5	97
58A	100	50	25	3	2	97
100B	27	100	25	1.5	1.8	93

De lo anterior se concluye que la extracción líquido-líquido con alamina 336 funciona eficientemente en una escala de concentración bastante amplia. Considerando que el pH de la solución se mantuvo en una escala de pH alrededor de 2 ó menor y con cantidades de reactivo suficientes para que reaccione con el cromo.

Se efectuaron experimentos de extracción continua, los resultados están resumidos en la tabla 6-12.

TABLA 6-12 EXTRACCION DE CROMO HEXAVALENTE EN OPERACIONES
CONTINUAS

No. de Exp.	Cr ⁶⁺ en la sol. alimentada ppm	Cr ⁶⁺ en la sol. tratada ppm	% de extracción de Cr ⁶⁺	Observaciones
52-1	14	.05	99+	
53-1	10	.1	99	
56-1	10	.09	99+	
56-A	10	.7	93	Este valor fue menor debido al pH de 4
59-1	10	.28	97	
61-1	10	.04	99+	
62-1	10	1.3	89	La extracción fue menor debido a la excesiva cantidad de alimentación proporcionada al equipo de mezclado-asentamiento

Basándose en estos datos, se concluye que con la extracción líquido-líquido, se logra la reducción del contenido de cromo a 1 ppm o más bajo.

REGENERACION

Se investigó la regeneración de alamina 336, esto se efectúa tanto en corridas por lote como en continuas. En uno de los experimentos tipo lote se emplea una solución de alamina 336 al 2.5% con querosina isodecanol. La solución se emplea para efectuar una extracción en una solución de 400 ml con concentración de 1000 ppm de cromo hexavalente. Después de la carga, la fase orgánica se separa con 95 ml de solución al 10% de NaOH. Los resultados obtenidos se muestran en la tabulación siguiente:

Peso en Gramos Porciento

Cantidad de cromo en la solución alimentada. Se tiene 400 ml con concentración de 1000 ppm de Cr^{6+}

.4 100

Contenido de cromo en la solución final de separación, 95 ml de Cr^{6+} con concentración de 4400 ppm

.418 104

Después que se efectúa la separación, la fase orgánica está completamente blanca y clara y contiene muy poca cantidad de cromo hexavalente. Esta solución se reusa para extraer cromo de una porción adicional de solución de ácido crómico, con un contenido de 1000 ppm de cromo hexavalente. Una vez tratada la solución, el contenido de cromo es de 35 ppm de cromo hexavalente. Esto se puede comparar con las 27 ppm obtenidas en el primer tratamiento.

Se efectúan también pruebas de regeneración de la lamina 336 en corridas de mezclado-asentamiento continuo. En uno de los experimentos, se separa la fase orgánica empleando una solución de sosa cáustica al 4% agitando durante 15 minutos. La separación se logra con bastante rapidez. Lo anterior se nota al desaparecer el color naranja de la fase orgánica, lo cual se logra en 5 minutos. La solución separada se emplea en una corrida posterior, lográndose una extracción de cromo casi completa. De la información obtenida y considerando el trabajo de otros investigadores, se tiene cierta duda de que el reactivo de lamina 336 se pueda separar y reusar indefinidamente. Cuando la solución de lamina 336 se encuentra cargada o parcialmente cargada, se deja reposar durante la noche, pierde su color amarillo naranja y se torna verde. Lo anterior lo ocasiona la reducción del cromo, efectua-

da por la querosina o la alamina 336. Cuando se experimenta con una solución de alamina 336 al 2.5%, empleando disolventes diferentes a la querosina, se obtienen resultados similares. Se piensa que la reducción la logra la alamina 336. Si lo anterior es cierto, una porción equivalente de alamina 336 se oxida y se puede o no poseer su efectividad completa.

Tratamiento de la solución descargada.- La solución de regeneración, en nuestro caso solución de NaOH, después de ponerse en contacto con la solución orgánica cargada, contiene cromato de sodio en cantidades suficientes, que permite minimizar los costos para tratamientos posteriores. De la información obtenida en el laboratorio, no se puede establecer el grado máximo de concentración en el cual todavía es posible efectuar extracción en el agua residual. Se pueden obtener concentraciones tan altas que se logran relaciones de 50:1 y posiblemente de 100:1, esto se basa en el hecho de que se puede obtener una extracción completa del cromo que se encuentra en la fase orgánica, cuando se tiene una relación de fase acuosa-fase orgánica de 10:1 y de la información de los productos químicos que se pueden separar de la fase orgánica, en una relación de fase acuosa-fase orgánica de 1:5. En el caso de las soluciones provenientes de tanques economizadores, del agua proveniente del enjuagado, se tienen soluciones con características similares a las antes expuestas.

Contenido de aceite en la solución tratada.- Tanto en el caso de las pruebas de tipo lote, efectuadas con separadores, como en las realizadas con mezclado-asentamiento, se tienen pérdidas de compuestos orgánicos. La cantidad de material orgánico que se encuentra en la solución tratada, se puede medir mediante el análisis del contenido de carbono, el cual se encuentra en la bibliografía de 150 a 400 ppm de carbono, que corresponde a una concentración de 200 a 500 ppm de que-

rosina. En algunos casos se puede distinguir una capa de la fracción orgánica sobre la solución y en casi todos los casos se tiene una película iridescente muy tenue de aceite.

Indudablemente que gran parte de la contaminación con aceite o querosina se debe a que no se tiene un área de asentamiento adecuada. Además es factible que tenga demasiada agitación y con ello contribuir a la formación de emulsiones más o menos estables.

Para tener una idea del contenido de querosina arrastrada por tener un área de asentamiento inadecuada, se toma una muestra y se deja asentar durante una hora (previamente se había agitado) posteriormente se tomaron muestras y se analiza el contenido de carbono.

La tabulación siguiente muestra los resultados obtenidos:

Muestra	Contenido Inicial	Análisis de carbón ppm después de una hora de asentamiento
501	400+	284
50-3	400+	320
50-6	168	144
51-1	148	94
51-2	112	55
51-4	400+	220
51-6	356	142
52-1	296	168
52-3	100	74
62-2	400+	128

Los resultados muestran que en general se disminuye de manera significativa el contenido de carbono al aumentar el tiempo de asentamiento. La persistencia de carbono después de efectuar el asentamiento,

es un factor que se debe considerar con mayor detenimiento.

La pérdida del material carbonoso puede repercutir en pérdidas considerables del extractante. Para fines económicos se supuso que las pérdidas del contenido de nitrógeno básico (el cual es un componente de las aminas), en la solución efluente, se nota que las pérdidas pueden ser varias veces mayores a lo permitido.

VII ASPECTOS ECONOMICOS

EVALUACION PRELIMINAR DEL COSTO DE LOS TRATAMIENTOS

Para comparar los diferentes procesos de tratamiento, se realiza una estimación económica. Aunque los factores que intervienen en las técnicas de tratamiento no están bien definidos y pueden cambiar de manera significativa al tener una aplicación a nivel de planta, esto puede orientar para efectuar una comparación aunque sea de manera básica.

COSTO DEL TRATAMIENTO DE FLOTACION IONICA

En cuanto a los reactivos consumidos en la flotación iónica, se considera que incluyan la solución del colector de flotación y los reactivos requeridos para regenerar el colector, en el caso de que éste sea recuperable. El aire proporcionado para la flotación, se le considera un costo no importante con respecto a los otros reactivos.

De la información obtenida a nivel laboratorio, se puede determinar la eficiencia de ciertos colectores empleados en la remoción del cromo. Basándose en estos datos, se calcula el costo de los colectores empleados para remover cromo hexavalente. Se emplearon soluciones que contienen 10 ppm y 100 ppm de cromo. Los resultados de los cálculos se resumen en la tabla 7-1. Se considera que el tratamiento se aplica a una solución de 100 ppm de cromo hexavalente y se puede efectuar regeneración y recuperación del colector. El precio por kilogramo de colector se considera de \$ 34.00

TABLA 7-1 COSTO DEL TRATAMIENTO DE FLOTACION IONICA PARA
REMOVER CROMO

	% Remoción obtenida	Consumo de colector	Costo por Kg de cromo
Cromo hexavalente			
100 ppm	91	5	\$ 170
10 ppm	90	8	\$ 272
100 ppm con regeneración	90	1.3	\$ 44.20

+ El costo estimado para el equipo de una planta de 56.78 litros/min.
es de \$ 562 50.00

COSTO DE TRATAMIENTO DE CARBON ACTIVADO

En la evaluación económica para saber la factibilidad de aplicación del proceso con carbón activado en el tratamiento de los desechos de cromo provenientes del enjuague, se deben considerar varios factores, entre ellos están el costo de materiales, costo de equipo, si se puede o no recuperar algún contaminante, tal como cromo. Considerando el costo del carbón Pittsburgh de \$ 40 kilogramo se tiene en la Tabla 7-2 los resultados de la evaluación económica preliminar. En este caso se trata de un efluente con un contenido de cromo hexavalente de 100 ppm. Dado que en el método I se tienen como resultado de la regeneración una solución de hidróxido de sodio con alto contenido de cromo hexavalente, es necesario que éste se recupere o trate. En el caso de tratar la solución se emplea el método de reducción con bisulfito de sodio.

TABLA 7-2 COSTO ESTIMATIVO DEL CONSUMO DE REACTIVOS EMPLEADOS
EN LA REGENERACION DE CARBON ACTIVADO DESPUES DE LA
ADSORCION DE CROMO

Rea c t i v o	Costo Unitario	Cantidades de reactivos	Costo estimado de reactivos
Método I (NaOH)			
Regeneración			
NaOH	\$ 3.00 Kg.	1.5	\$ 4.50
H ₂ SO ₄	\$ 4.00 Kg.	2	\$ 8.00
Tratamiento con bisulfito			
Na ₂ S ₂ O ₅	\$ 5.98 Kg.	2.8	\$ 16.74
H ₂ SO ₄	\$ 4.00 Kg.	1.4	\$ 5.60
NaOH	\$ 3.00 Kg.	2.3	\$ 6.90
		Total	\$ 41.74
Método II (H₂SO₄)			
H ₂ SO ₄	\$ 4.00 Kg.	3	\$ 12.00
Carbón activado perdido	\$40.00 Kg.	.2	\$ 8.00
NaOH	\$ 3.00 Kg.	2.3	\$ 6.90
		Costo total por Kg de Cr	\$ 26.90

El primer método involucra el uso de NaOH para quitar el cromo del carbón en forma de cromo hexavalente y lavando con ácido sulfúrico para controlar el pH del carbón.

En el segundo método de regeneración de carbón, se emplea ácido sulfúrico para quitar el cromo del carbón en forma de cromo reducido. Con este método se piensa que se consume algo de carbón, alrededor de 90 gramos por cada 453 gramos.

En base a una planta de 56.78 l/min, con una concentración de 100 ppm y con 8 horas de operación, se requerirán .595 m³ de columna de carbón, esta dimensión permite regeneraciones a intervalos de una semana. El equipo para este proceso se estimó en \$ 68750.00

COSTO DEL TRATAMIENTO POR EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

No considerando las condiciones óptimas en cuanto al tipo y tamaño del equipo, condiciones de operación etc., se obtuvieron los costos preliminares para tratar 56.78 l/min del agua residual proveniente del enjuague, la cual contiene 100 ppm de cromo hexavalente.

El costo del equipo ya instalado e incluyendo los accesorios como bombas, tuberías, etc. se estimó en \$ 105000.00

El factor principal de los costos de operación, es la cantidad de cromo que se tiene que tratar. Los costos de operación se estiman para niveles de concentración de: 10, 30 y 100 ppm con un flujo de 56.78 l/min. Los datos se encuentran en la tabla 7-3.

TABLA 7-3 FACTORES ECONOMICOS EN LA OPERACION DE EXTRACCION
LIQUIDO-LIQUIDO

Kg cromo/día en el							
agua residual:							
Concentración de							
cromo ppm:							
	Costo uni-	Kg	Costo	Kg	Costo	Kg	Costo
	tario						
Hidróxido de sodio	\$ 3.00	2.3	\$ 6.90	6.8	\$ 20.41	22.68	\$ 68.03
Querosina	\$.55/l	8	\$ 4.40	8	4.40	8	4.40
Reactivo	\$ 28/Kg	.54	\$ 15.12	.54	\$ 15.12	.54	\$ 15.12
H ₂ SO ₄	\$ 4/Kg	3.18	\$ 12.72	9.1	\$ 36.30	29.5	\$ 118.00
Bisulfito de sodio	\$ 5.98/Kg	1.54	\$ 9.22	4.53	\$ 27.10	15.4	\$ 92.23
Consumo eléctrico Kw/hora	\$.60	20	\$ 12.00	20	\$ 12.00	20	\$ 12.00
Total			\$ 60.40		\$ 115.33		\$ 309.78

A. Los costos se basan en 16 horas de trabajo

B. A concentración de 10 ppm, el tratamiento se estima aplicable cada 5 días; con concentración de 30 ppm, se aplica cada 2 días; a concentración de 100 ppm diariamente.

Considerando el costo que se tiene principalmente por concepto de consumo de reactivos, al tratar un kilogramo de cromo hexavalente, para un efluente que contiene 100 ppm se tienen los datos siguientes para las tres técnicas:

Costo por Kg en la flotación Iónica

\$ 44.2 con regeneración

Costo por Kg en el tratamiento con carbón activado

Método I \$ 41.74

Método II \$ 26.90

Costo por Kg. en el tratamiento de extracción líquido-líquido \$ 56.94

NOTA:

Los costos del equipo para los tres tipos de tratamiento, se tomaron de los datos aparecidos en la investigación realizada entre los años 1968-1970 que aparecieron en An Investigation of Techniques for Removal of Chromium from Electroplating Wastes edit. Enviromental Protection Agency and Metal Finishers Foundation (1974).

VIII CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

La extracción líquido-líquido proporciona una buena eficiencia de remoción de cromo hexavalente en una escala amplia de concentraciones, manteniendo un pH de 2 ó menor y teniendo las cantidades de reactivos suficientes para efectuar la reacción. Se comprueba que se puede efectuar la regeneración del reactivo y poder reusarlo para extraer ácido crómico. La solución de hidróxido de sodio empleada en la regeneración, se concentra lo suficiente como para que disminuyan los costos del tratamiento. No se tiene la información sobre el grado máximo de concentración en el cual sea posible efectuar extracción de cromo de una corriente residual. Se encuentra que hay pérdidas de material carbonoso, dichas pérdidas se tienen en la descarga del efluente tratado.

El material carbonoso corresponde al extractor y a la querosina. Para fines económicos se considera que las pérdidas del extractor no exceden en concentración a 10 ppm; sin embargo del análisis del contenido de nitrógeno, que es un componente característico de las aminas, se encuentra que el valor indicado puede rebasar en varias veces su valor.

De la información obtenida de la flotación iónica, se encuentra que dado el costo de las aminas primarias empleadas en el tratamiento, es necesario efectuar su recuperación y reusarlas.

Para la regeneración del colector se emplearon dos métodos:

Empleando tratamiento con solución diluida de ácido y con solución cáustica diluida.

El tratamiento con solución ácida ocasiona degradación de la amina por lo que este tipo de tratamiento se excluye; en cuanto a la técnica en la que se emplea solución cáustica, se encontró que propor-

ciona una regeneración efectiva del colector. Los resultados de este tratamiento muestran que la eficiencia del colector decrece después de efectuar dos regeneraciones. La pérdida en la eficiencia probablemente se debe a que disminuye la cantidad del colector después de efectuar tres regeneraciones. Las pérdidas de reactivo se tienen en el manejo de cantidades pequeñas del mismo y al efectuar una separación incompleta. Para poder tener una visión más completa en cuanto a la eficiencia de los reactivos usados, es necesario experimentar a nivel planta piloto.

Con el tratamiento con carbón activado, se encuentra que presenta ventajas de tipo económico para tratar los efluentes que se manejan en plantas pequeñas. Su funcionamiento es relativamente simple y ocupa un espacio relativamente pequeño.

Al efectuar la regeneración del carbón activado se encuentra que esto se puede hacer de dos maneras: mediante la regeneración ácida con recuperación de cromo y la regeneración cáustica. En la regeneración ácida se nota que hay pérdidas del carbón activado, por lo que es preferible emplear la regeneración cáustica, en la que el cromo se remueve del carbón como cromo hexavalente, el cual se puede recuperar y reusarse en la planta. La solución de regeneración contiene principalmente cromato de sodio, con cantidades pequeñas de exceso de sosa. De la información recopilada se tiene que empleando este tipo de tratamiento, la eficiencia de remoción disminuye del 90-99% a un 76% después de efectuar 10 ciclos de operación.

Los resultados obtenidos del tratamiento con carbón activado, indican que este procedimiento se puede aplicar con cierta efectividad para tratar el agua proveniente del enjuagado; sin embargo es necesario efectuar más investigación para afinar el proceso. Entre los puntos que es necesario investigar, se encuentra lo relativo a la

pérdida de capacidad de adsorción después de cierto número de ciclos de regeneración, ya que no se conoce bien en que momento el carbón original se necesita reemplazar. Otro aspecto que es necesario conocer, es lo relativo a la separación del carbón del cromo adsorbido, debido a que por lo general se tiene una separación incompleta durante todas las corridas. Se observa que la regeneración cáustica alrededor de un 10% de cromo queda como residuo sobre el carbón, esto se nota en varias corridas. Lo anterior indica que al efectuar una regeneración completa, se incrementa significativamente la capacidad de adsorción, sin embargo lo anterior no ha sido plenamente establecido. Se piensa que las razones por las que se tiene una separación incompleta, se puede deber a una alimentación que contiene una concentración de cromo alta y un pH bajo. Se nota que con pH menores a 3 se tiene reducción de cromo (Cr_2O_3), este material es parcialmente soluble en ácido sulfúrico diluido, por lo que la separación se efectúa muy lentamente.

En resumen no obstante que se tienen ciertas dudas en algunos puntos, se puede decir que el tratamiento con carbón activado es técnicamente factible. Se encontró que se obtienen buenos resultados cuando se manejan cantidades de agua de enjuagado mayores a - 109765 litros, con un contenido de cromo de 36.28 Kg, observándose que cuando se opera en forma continua, este tipo de tratamiento resulta práctico para aplicarse en las instalaciones de plantas de cromado.

De los datos económicos preliminares, se encontró que el tratamiento con carbón activado es el más factible de ser aplicado a plantas cromadoras pequeñas.

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

- 1.- Lipták G. Belá
Environmental
Engineers' Handbook
First Edition
Vol. 1
Chilton Book Company (1974)
- 2.- American Society for Metals
Metal Handbook
8th Edition
Vol. 2
Taylor Lyman, Editor (1971)
- 3.- Environmental Protection Agency
and
Metal Finishers' Foundation
An Investigation of Techniques for
Removal of Chromium
from Electroplating Wastes (1974)
- 4.- Environmental Protection Agency
Development Document for Effluent
Limitations Guidelines and
New source Performance Standards
for the Cu, Ni, Cr and Zinc (1974)
- 5.- Graham Kenneth A.
Electroplating Engineering
Third Edition
Van Nostrand Reinhold Company (1971)
- 6.- Eckenfelder W.W.
Ford D.L.
Water Pollution Control
Edit. Jenkins Book Publishing Co. (1970)
- 7.- Rubner Darío
Métodos Modernos y Prácticos de Dorado,
Plateado, Niquelado, Cromado y Meta-
lizaciones diversas
Tercera Edición
Editorial Sintés (1964)
- 8.- Rabosky G. Joseph and Koraido L. Donald
Chemical Engineering Pag. 113-120
January 8, 1973
- 9.- S.R.H. Subsecretaría Planeación
Manual del Curso Análisis de Aguas y
Aguas de Desecho
Curso B Vol. II
Dirección General del Agua y Prevención
de la Contaminación (1973)

- 10.- Guzmán, M. P.
Revista del IMIQ
Vol. XII n.11 Pág. 24-43
Nov. 1973
- 11.- Secretaría de Salubridad y Asistencia
Reglamento para la Prevención y
Control de la Contaminación de Aguas (1973)
- 12.- Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente
Memoria I Reunión Nacional sobre
Problemas de Contaminación Ambiental (1973)
- 13.- Kirpatrick Joanne
Fundamental Mathematics for Water and
Wastewater Treatment Plant Operators
Third Edition
Ann Arbor Science (1976)
- 14.- American Society for Testing and Materials
Manual on Water
Third Edition
ASTM Committee (1969)
- 15.- Lanouette H. Kenneth
Chemical Engineering Deskbook Issue Paq. 73-80
October 7, 1977