

25/8/94



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA



REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS ÁCIDOS DE CROMO: UNA TECNOLOGÍA LIMPIA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

MARÍA DEL CARMEN BAZÚA DURÁN

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO D.F.

AGOSTO, 1994

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

| | |
|---------------|--|
| PRESIDENTE | PROF. MARGARITA EUGENIA GUTIÉRREZ RUIZ |
| VOCAL | PROF. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ |
| SECRETARIO | PROF. CELESTINO MONTIEL MALDONADO |
| 1er. SUPLENTE | PROF. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS |
| 2do. SUPLENTE | PROF. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM |

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

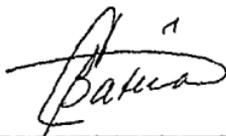
FACULTAD DE QUÍMICA E INSTITUTOS DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES Y GEOGRAFÍA, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 México, D.F.



M. en C. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz
ASESOR



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA



Dr.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez
SUPERVISOR TÉCNICO



María del Carmen Bazúa Durán
SUSTENTANTE

A mis padres, por haberme apoyado en todo momento con su cariño y comprensión.

A mi hermano Enrique, por formar parte de mi formación personal dentro de esta vida llena de controversias.

A mis abuelitos Guillermo y Margarita, por ser uno de los recuerdos más maravillosos que un ser humano puede tener.

A mi familia, por estar presente en todos los acontecimientos importantes de mi corta vida.

A mis amigos los pioneros, Jorge y Gaby, por haber sacrificado un poco de su tiempo al ayudarme.

A Manuel, por todo su amor, ternura y comprensión y por ser una persona muy especial en mi vida.

A todos mis amigos, Diana, Samuel, Katia, Socorro, por estar siempre cuando los necesito y brindarme el tesoro más valioso: la amistad.

Y, aunque el cielo se nuble y la tormenta crezca,
nunca hay que perder la esperanza
de que algún día podrá salir el sol.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| ÍNDICE | 5 |
| RESUMEN | 8 |
| SÍNTESIS | 9 |
| ANTECEDENTES | 9 |
| FUNDAMENTOS | 10 |
| FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR CROMO | 11 |
| SOLUCIONES EMPLEADAS EN EL CROMADO | 11 |
| NORMATIVIDAD AMBIENTAL | 12 |
| METODOLOGÍA | 12 |
| RESULTADOS | 15 |
| CONCLUSIONES | 15 |
| USOS DE LOS PRODUCTOS | 16 |
| A. ANTECEDENTES | 17 |
| A.1. PROBLEMÁTICA EN MÉXICO | 17 |
| A.2. PROBLEMÁTICA EN LA FACULTAD DE QUÍMICA | 18 |
| A.3. PROBLEMÁTICA EN ESTUDIO | 19 |
| B. FUNDAMENTOS | 21 |
| B.1. GENERALIDADES DEL CROMO | 21 |
| B.1.1. PROPIEDADES QUÍMICAS | 22 |
| B.1.2. EQUILIBRIOS QUÍMICOS DEPENDIENTES DEL pH | 23 |
| B.1.3. TOXICIDAD | 25 |
| B.1.4. ORIGEN DEL CROMO EN EL AMBIENTE | 26 |
| B.1.4.1. Fuentes no antropogénicas | 27 |
| B.1.4.2. Fuentes antropogénicas | 28 |
| B.1.5. NORMATIVIDAD AMBIENTAL | 29 |
| B.1.5.1. Internacionales | 29 |
| B.1.5.2. Nacionales | 30 |
| B.1.6. NATURALEZA DE LAS SOLUCIONES EMPLEADAS EN LA INDUSTRIA DEL CROMADO | 33 |

| | |
|---|----|
| B.1.7. MÉTODOS INDUSTRIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE CROMATOS Y DICROMATOS DE SODIO Y DE POTASIO | 34 |
| B.1.7.1. Cromato de sodio (Na_2CrO_4) | 34 |
| B.1.7.2. Cromato de potasio (K_2CrO_4) | 36 |
| B.1.7.3. Dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) | 36 |
| B.1.7.4. Dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) | 37 |
| B.2. ESTRATEGIAS DE SOLUCIÓN | 38 |
| C. METODOLOGÍA Y RESULTADOS DE LABORATORIO | 41 |
| C.1. ANÁLISIS DE LOS TANQUES DEL PATIO DE LA DEPg | 41 |
| C.2. ANÁLISIS QUÍMICOS DE LA SOLUCIÓN CROMADORA | 43 |
| C.2.1. RESULTADOS CUALITATIVOS | 45 |
| C.2.2. RESULTADOS CUANTITATIVOS | 45 |
| C.2.3. VALORACIÓN ÁCIDO-BASE | 46 |
| C.2.4. ANÁLISIS DEL PRECIPITADO DE IMPUREZAS | 48 |
| C.3. DESARROLLO DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN | 50 |
| C.3.1. MATERIALES Y EQUIPO | 51 |
| C.3.1.1. Reactivos | 51 |
| C.3.1.2. Equipo | 52 |
| C.3.1.3. Material | 52 |
| C.3.1.4. Servicios | 53 |
| C.3.2. PROCESO DE RECUPERACIÓN REALIZADO | 53 |
| C.3.3. DESCRIPCIÓN QUÍMICA DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN | 55 |
| C.4. ANÁLISIS QUÍMICOS DE LOS PRODUCTOS | 58 |
| C.4.1. CROMATOS | 58 |
| C.4.2. ÓXIDOS | 59 |
| C.5. ANÁLISIS ECONÓMICOS | 60 |
| D. DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 63 |
| D.1. PRODUCCIÓN DE CROMATOS Y ÓXIDOS | 63 |
| D.1.1. PUREZA DE LOS PRODUCTOS | 64 |
| D.2. VIABILIDAD DEL PROCESO DESARROLLADO | 64 |
| D.2.1. ASPECTOS TÉCNICOS | 64 |
| D.2.2. ASPECTOS ECONÓMICOS | 65 |
| D.2.3. ASPECTOS AMBIENTALES | 65 |
| E. CONCLUSIONES | 67 |
| D.1. USOS DE LOS PRODUCTOS | 67 |
| D.2. APLICACIONES DEL PROCESO DESARROLLADO | 68 |
| F. RECOMENDACIONES | 69 |

| | |
|---|-----|
| BIBLIOGRAFÍA | 70 |
| BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA (sin citas en el texto) | 72 |
| ANEXOS | 74 |
| ANEXO I. CUANTIFICACIÓN DE Cr(VI) | 75 |
| ANEXO II. CUANTIFICACIÓN DE Cr(III) Y Fe TOTAL | 77 |
| ANEXO III. CUANTIFICACIÓN DE Na Y K TOTALES | 82 |
| ANEXO IV. ANÁLISIS TÉRMICO | 86 |
| ANEXO V. ANÁLISIS ECONÓMICO | 91 |
| AGRADECIMIENTOS | 114 |

RESUMEN

Esta investigación se llevó a cabo en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y fue parte de las actividades académicas del Programa de Ingeniería Química y Química Ambiental (PIQAYQA) en el que participan la Facultad de Química y el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía, ambas dependencias de la UNAM. Además se contó con el apoyo del Instituto de Investigaciones en Materiales de la misma universidad para la estabilización del sólido residual final.

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización física y química para el reaprovechamiento de unos residuos líquidos que estaban almacenados a la intemperie en contenedores metálicos ubicados en el estacionamiento de la Facultad de Química de la UNAM, en la Ciudad de México. Se analizó el contenido de los 25 recipientes de 200L existentes, determinándose que, en 10 de ellos, con un volumen aproximado de 200L, había ácido crómico diluido con algunas impurezas. Se estudiaron algunos métodos para reutilizarlo a nivel de laboratorio en el LAFQA y, con base en los resultados obtenidos, se optó por formar cromato de potasio en disolución por adición de KOH para separar las impurezas como compuestos insolubles de hierro y cromo trivalente. El cromato de potasio resultante fue cristalizado por evaporación para obtener un producto (grado industrial), utilizable en los laboratorios analíticos de la propia Facultad. El escalamiento a nivel de planta piloto fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química. Finalmente, el sólido residual con los compuestos insolubles de hierro y cromo trivalente fue calentado a 1000°C para obtener óxidos estables en un horno del Instituto de Investigaciones en Materiales. El proceso es rentable cuando se consideran los costos por confinamiento de estos contenedores en el sitio de disposición controlada más cercano, que se encuentra a aproximadamente 1000 km de la Ciudad de México. Esta estrategia de solución se propone como un prototipo de metodología aplicable a problemas similares enfrentados por otros centros de investigación y educación que generan residuos identificables para que puedan ser reutilizados a través de transformaciones simples o confinados en sitios de disposición de residuos no peligrosos a través de procesos de estabilización física, química y/o biológica.

SÍNTESIS

ANTECEDENTES

Actualmente, México enfrenta serios problemas ambientales en un momento en que la situación económica no permite aplicar, en forma generalizada, las soluciones instrumentadas en países desarrollados. **Existe, especialmente, una gran preocupación de los efectos que, sobre suelos, recursos hídricos y hasta en la atmósfera, producen los residuos industriales.** A pesar de que la Secretaría de Desarrollo Social (Sedesol) inició el control de la generación, transporte y disposición de estos residuos, en su mayoría continúan siendo arrojados en cualquier sitio o son entregados a los servicios municipales de recolección, quienes los mezclan sin ninguna precaución con la basura doméstica y los transportan a los tiraderos a cielo abierto.

Para auxiliar a la UNAM e industrias privadas en la solución de sus problemas ambientales, en 1989 se creó el Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA), en el que trabajan, conjuntamente, los laboratorios del Programa en la Facultad de Química (FQ) y el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía, ambas dependencias de la UNAM.

De acuerdo a la legislación ambiental vigente se considera que muchas de las industrias son generadoras de desechos peligrosos. Asimismo, las escuelas secundarias, preparatorias e instituciones de enseñanza superior que cuentan con laboratorios y utilizan sustancias peligrosas, en este caso particular la División de Estudios de Posgrado (DEPg) de la FQ, son clasificadas como pequeñas generadoras de desechos tóxicos y/o peligrosos de muy diversa índole. Por ello es que el PIQAYQA realiza proyectos para ayudar a diversas entidades educativas e industrias a estudiar sus problemas ambientales en cuanto al manejo y disposición de los residuos.

Entre las diversas alternativas que ofrece el PIQAYQA para resolver los problemas, la mejor la conforma la implantación de "tecnologías más limpias", en las cuales la generación de residuos, gasto de agua y consumo de energía se minimizan. Es recomendable estabilizar los residuos, convirtiéndolos a formas del tipo de las que existen en la naturaleza para, posteriormente, ser asimilados en los ciclos naturales.

La FQ de la UNAM, en 1992, le solicitó al PIQAYQA la disposición de residuos líquidos peligrosos de cromo depositados en tanques metálicos en el exterior de su DEPg, los cuales, hace aproximadamente 8 años, fueron donados por una compañía dedicada al cromado de válvulas para motores de combustión interna. Los tanques contenían una disolución de ácido crómico diluido, el cual se utilizaba como baño para la electrodeposición de cromo reducido sobre superficies metálicas. La causa aparente de que se haya realizado esta donación fue que la empresa modificó las especificaciones de su proceso y, por ello, dicho baño ya no cumplía con las características que este nuevo método requería. Esta compañía supuso que, debido al alto contenido de cromo que la disolución tenía, la FQ de la UNAM podría hacer buen uso de ella dentro de sus laboratorios, ya fuera como se encontraba u obteniendo productos derivados. Debido a que los tanques estaban a la intemperie, muchos de éstos estaban en pésimas condiciones. Algunos estaban perforados, vacíos o semivacíos y, de estos últimos, su contenido contaminado o vertido sobre el piso del patio.

Una vez conocida la problemática, se realizó una propuesta para la reutilización de esta disolución rica en ácido crómico.

FUNDAMENTOS

En sus compuestos naturales el cromo presenta normalmente los estados de oxidación III y VI. Las formas altamente oxidadas de cromo son menos estables que las menos oxidadas.

La importancia del Cr(III) radica en la formación de numerosos iones complejos, de diversos colores, cinéticamente estables. La mayoría del Cr(III) se encuentra como cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), un mineral de color negro, así como otras estructuras de espinela, como la magnesiocromita (MgCr_2O_4). La cromita es resistente al intemperismo y, por lo tanto, los materiales residuales se enriquecen con este elemento.

El Cr(VI) raramente se encuentra en la naturaleza y, cuando lo hace, forma cromato de plomo insoluble de color anaranjado como depósitos de crocoíta.

Los efectos tóxicos del cromo están relacionados con su estado de oxidación, considerando que la forma trivalente es menos peligrosa y la forma hexavalente es tóxica.

FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR CROMO

Las industrias que generan descargas con contenido de cromo, tanto en las aguas residuales como en los residuos sólidos, se muestran en la tabla 1. Debido a los efectos que causan estas aguas residuales sobre el ambiente, es de vital importancia el estudio del comportamiento del cromo en él. Para que esto pueda realizarse, se debe contar con los métodos analíticos apropiados para identificar y cuantificar las diferentes especies de este elemento en matrices complejas como lo son el agua, aire, suelo y residuos sólidos.

| TIPO DE INDUSTRIA | EJEMPLOS |
|--------------------------|---|
| Industria metal-mecánica | Plantas generadoras de energía mediante vapor |
| | Fundiciones de productos ferrosos |
| | Fundiciones de productos no ferrosos |
| | Enchapadoras (cromadoras) |
| Industria química | Cemento y vidrio |
| | Orgánica y petroquímica |
| | Inorgánica |
| | Fertilizantes |
| Otras | Refinación del petróleo |
| | Papel |
| | Piel |
| | Textiles |

Tabla 1. Industrias generadoras de descargas con cromo

SOLUCIONES EMPLEADAS EN EL CROMADO

El cromado se efectúa con un baño de ácido crómico que contiene un ácido, generalmente sulfúrico (H_2SO_4), como catalizador. La composición de este baño se ilustra en la tabla 2.

| | Baja concentración | Alta concentración |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| Ácido crómico, CrO_3 (%) | 24.75 | 41.25 |
| Ácido sulfúrico, H_2SO_4 (%) | 0.25 | 0.41 |

Tabla 2. Composición del baño de cromado

Para obtener el mayor poder de distribución es importante regular la proporción entre el ácido crómico y el ácido sulfúrico (de 100:1 a 80:1) que, aún en su grado máximo, es el menor de todos los baños industriales de enchapado. La eficiencia catódica no pasa de 8 a 12% y, excepcionalmente, 15 a 20%.

NORMATIVIDAD AMBIENTAL

De acuerdo al Diario Oficial de la Federación de la Sedesol, las soluciones con contenido de cromo hexavalente provenientes de los acabados metálicos y galvanoplastia se consideran residuos peligrosos del tipo RP1.1/07.

METODOLOGÍA

Se procedió a tomar muestras de todos los tanques que, supuestamente, contenían ácido crómico diluido. Mediante un análisis cualitativo de los mismos se obtuvieron los resultados de la tabla 3.

| Núm. de tanques | CONTENIDO |
|-----------------|---|
| 6 | disolventes orgánicos diversos (origen desconocido) |
| 2 | compuesto orgánico sólido (origen desconocido) |
| 10 | ácido crómico diluido y Cr(VI) en forma de cromato |
| 7 | perforados, vacíos o semivacíos (contenido vertido sobre el piso) |
| TOTAL 25 | |

Tabla 3. Resultados cualitativos del análisis de los tanques

Un proceso de reuso debe enfocarse a resolver el problema de manera homogénea, por ello, y debido a que el análisis cualitativo mostró que únicamente 10 tanques contenían Cr(VI), el análisis cuantitativo se realizó a los tanques que contenían este elemento, para el cual se iba a desarrollar el proceso de recuperación. El resultado del análisis de tres muestras de estos tanques se muestra en la tabla 4.

| PARÁMETRO | MUESTRA | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 |
| pH | 2.43 | 3.48 | 2.44 |
| [Cr ₂ O ₇ ²⁻] (M) | 0.4000 | 0.2100 | 0.6017 |
| [CrO ₄ ²⁻] (M) | 0.8000 | 0.4200 | 1.6034 |
| [SO ₄ ²⁻] (M) | despreciable | despreciable | despreciable |
| % Fe total | 0.7 | 1.4 | 1.96 |
| [Cr ⁶⁺] (M) | 0.21 | 0.38 | 0.20 |
| [K ⁺] (ppm) | <6 | <6 | <6 |
| [Na ⁺] (ppm) | >12 | >12 | >12 |
| % sólidos | 10.13 | 6.18 | 21.6 |

Tabla 4. Resultados cuantitativos del análisis de los tanques

NORMATIVIDAD AMBIENTAL

De acuerdo al Diario Oficial de la Federación de la Sedesol, las soluciones con contenido de cromo hexavalente provenientes de los acabados metálicos y galvanoplastia se consideran residuos peligrosos del tipo RP1.1/07.

METODOLOGÍA

Se procedió a tomar muestras de todos los tanques que, supuestamente, contenían ácido crómico diluido. Mediante un análisis cualitativo de los mismos se obtuvieron los resultados de la tabla 3.

| Núm. de tanques | CONTENIDO |
|-----------------|--|
| 6 | disolventes orgánicos diversos (origen desconocido) |
| 2 | compuesto orgánico sólido (origen desconocido) |
| 10 | ácido crómico diluido y Cr(VI) en forma de cromato |
| 7 | perforados, vacíos o semivacíos (contenido verificado sobre el piso) |
| TOTAL 25 | |

Tabla 3. Resultados cualitativos del análisis de los tanques

Un proceso de reuso debe enfocarse a resolver el problema de manera homogénea, por ello, y debido a que el análisis cualitativo mostró que únicamente 10 tanques contenían Cr(VI), el análisis cuantitativo se realizó a los tanques que contenían este elemento, para el cual se iba a desarrollar el proceso de recuperación. El resultado del análisis de tres muestras de estos tanques se muestra en la tabla 4.

| PARÁMETRO | MUESTRA | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 |
| pH | 2.43 | 3.48 | 2.44 |
| [Cr ₂ O ₇ ²⁻] (M) | 0.4000 | 0.2100 | 0.8017 |
| [CrO ₄ ²⁻] (M) | 0.8000 | 0.4200 | 1.6034 |
| [SO ₄ ²⁻] (M) | despreciable | despreciable | despreciable |
| % Fe total | 0.7 | 1.4 | 1.98 |
| [Cr ³⁺] (M) | 0.21 | 0.38 | 0.20 |
| [K ⁺] (ppm) | <6 | <6 | <6 |
| [Na ⁺] (ppm) | >12 | >12 | >12 |
| % sólidos | 10.13 | 6.18 | 21.6 |

Tabla 4. Resultados cuantitativos del análisis de los tanques

De acuerdo a estos resultados, los tanques contenían aproximadamente 40 g/L de Cr(VI) reaprovechable en forma de cromato¹, el cual podía ser utilizado para producir aproximadamente 165 g de cromato de potasio grado industrial por litro de disolución para ser usado como reactivo en los laboratorios de la FQ.

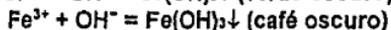
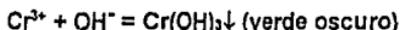
El proceso que se diseñó para recuperar el Cr(VI) en forma de cromato se basa en la separación de las impurezas de Cr(III) e hierro en forma de hidróxidos², cuya máxima precipitación se obtiene a un valor de pH de 10.

Se realizaron las siguientes operaciones.

1. Alimentar al reactor de tanque agitado de acero inoxidable la disolución de ácido crómico diluido.
2. Agitar constantemente agregando la potasa (KOH) en escamas hasta un valor de pH de 10 (adicionar en escamas para evitar un incremento en la cantidad de agua).



3. Dejar precipitar un sólido de color verde oscuro conteniendo las impurezas de cromo (III) e hierro en forma de hidróxidos.

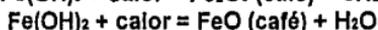
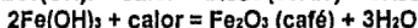
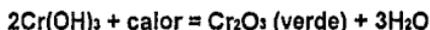


4. Filtrar la mezcla anterior con un filtro-prensa para obtener una disolución amarilla de cromato de potasio y el sólido verde.

¹El ion Cr(VI) forma especies que dependen del valor del pH del medio. En valores inferiores a 1 la especie principal es el ácido crómico (H_2CrO_4). A valores comprendidos entre 2 y 6, aproximadamente, existe un equilibrio entre el ion cromato ácido (HCrO_4^-) y el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), de color rojo a naranja. En soluciones básicas y a valores superiores a 6, el trióxido de cromo (CrO_3), sólido rojo, al disolverse en agua forma el ion cromato, tetraédrico y de color amarillo (CrO_4^{2-}).

²Por medio de una relación entre el producto de solubilidad (K_{ps}) de los hidróxidos de los cationes Cr^{3+} y Fe^{3+} y el pH de la solución se obtienen las concentraciones de Cr^{3+} y Fe^{3+} en disolución. De esta relación se puede observar que a un valor de pH de 6 las concentraciones en disolución de Cr^{3+} y Fe^{3+} son despreciables y que prácticamente el 100% de ambos hidróxidos ha sido precipitado. Sin embargo, en la práctica, estas muestras siguieron precipitando hidróxidos hasta un valor de pH de 9 a 10, por lo que se fijó el valor de 10 como el óptimo para eliminar los contaminantes de Cr³⁺ e hierro de la solución de cromato. No es conveniente llegar a un pH demasiado alcalino debido a que el Cr^{3+} se hidroliza formando complejos solubles con los iones OH^- tornándose verduosa la solución. Esto ocasionaría que la disolución se volviera a contaminar. La presencia de estas impurezas hizo imposible la recuperación de Cr(VI) en forma de dicromato.

5. Evaporar la disolución amarilla hasta cristalización para obtener, como producto final, cristales de cromato de potasio (pureza mínima del 95%).
6. Secar los cristales de cromato de potasio en un horno secador al vacío.
7. Calentar el sólido en un horno a 1000°C durante 3-4 horas para transformarlo a óxidos diversos y espinelas (cromita), de coloración negra. Estos sólidos son sumamente estables y ya no se clasifican como peligrosos, por lo que pueden depositarse en cualquier suelo (incluyendo un basurero municipal) o utilizarlos como materia prima en la fabricación de tabiques refractarios o semirrefractarios de cromita.



El proceso desarrollado se ejemplifica en la figura 1.

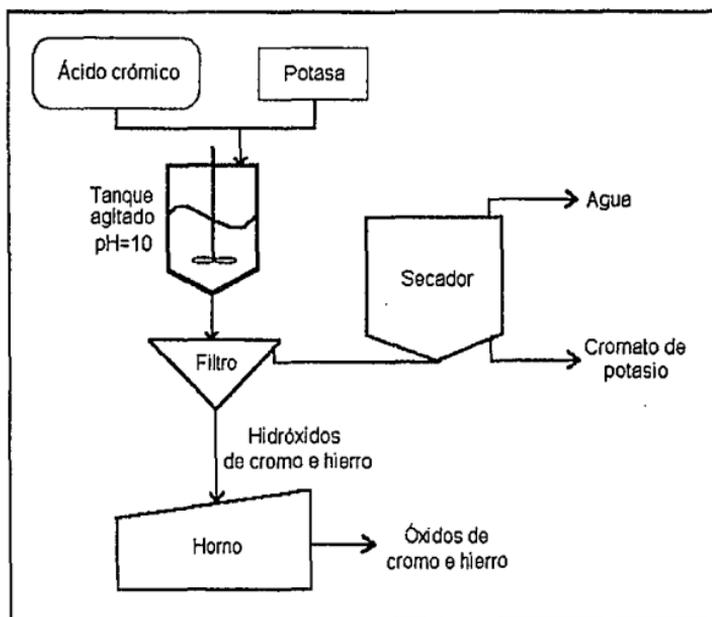


Figura 1. Diagrama de proceso

Las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Química de la FQ fueron adecuadas para la realización de este proceso, a excepción de la estabilización del sólido de impurezas, que se llevó a cabo en un horno ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM³.

RESULTADOS

Los residuos líquidos altamente corrosivos y tóxicos son transformados en cromato de potasio y un residuo sólido inerte que puede ser utilizado como materia prima de tabiques.

Debido a causas ajenas al proceso desarrollado, únicamente fue posible tratar el contenido de 7 de los 10 tanques existentes que contenían Cr(VI) recuperable. Del procesamiento de estos 7 tanques se obtuvieron 43.195 kg de cromato de sodio y 57.360 kg de cromato de potasio, así como 48 kg de óxidos. Una pureza del 95% para los productos de cromato indica que se produjo un reactivo químico de grado industrial.

CONCLUSIONES

Se desarrolló una solución prototipo que puede aplicarse a otros residuos generados en la FQ (muy diversos, en pocas cantidades y sumamente peligrosos) y ser instrumentada como prácticas de Laboratorio en la docencia de dicha Facultad, debido a que incluyen pasos químicos de óxido-reducción, sustitución, etc y procesos de separación.

Este tipo de procesos no son únicamente aplicables a la FQ de la UNAM, sino a otras dependencias de esta Universidad, a instituciones que incluyen enseñanza experimental diversa e industrias químicas y de proceso en general.

Puede concluirse que este tipo de tecnologías muestran la importancia de la Química en el campo de la conservación del medio ambiente, logrando procesos económicamente viables.

El desarrollar una solución empleando tecnologías más limpias hace que la generación de desechos se minimice. Para que los Ingenieros tiendan a la

³Los equipos utilizados para la realización de las operaciones unitarias no fueron elegidos, sino que se adecuó la infraestructura existente en el Laboratorio de Ingeniería Química al proceso desarrollado.

creación de procesos "limpios" y con desechos reutilizables, es necesario crear una conciencia ecológica. Esto, evidentemente, requiere de mucho tiempo. Por ello, al corto plazo, una opción puede ser la de estabilizar los residuos e, incluso, generar subproductos útiles para hacer los procesos de estabilización atractivos a los responsables de su generación (y, consecuentemente, de su tratamiento y disposición).

USOS DE LOS PRODUCTOS

El cromato de potasio, debido a su alto poder oxidante, será empleado como reactivo para la producción de mezcla crómica. La mezcla crómica es utilizada en los laboratorios para la limpieza del material de vidrio. Con esto se evitará el consumo de sales de Cr(VI) de alta pureza (reactivo analítico). Asimismo, este poder oxidante puede ser utilizado en reacciones de óxido-reducción si el producto obtenido se repurifica con una filtración a valores de pH de 6, obteniéndose la especie dicromato y una máxima precipitación de cromo trivalente. Una vez purificado, también se podría vender a la industria curtidora o a la industria química como colorante.

Los óxidos serán reutilizados en el LAFQA del Instituto de Geografía.

A. ANTECEDENTES

A.1. PROBLEMÁTICA EN MÉXICO

Actualmente, México enfrenta serios problemas ambientales en un momento en que la situación económica no permite aplicar, en forma generalizada, las soluciones instrumentadas en países desarrollados. Existe, especialmente, una gran preocupación de los efectos que, sobre suelos, recursos hídricos y hasta en la atmósfera, producen los residuos industriales. Una parte de estos residuos se clasifica como "peligrosa" de acuerdo con la legislación vigente en México (Gutiérrez et al., 1991).

Asimismo, además de la industria, se deben considerar a las escuelas secundarias, preparatorias e instituciones de enseñanza superior que cuentan con laboratorios y utilizan sustancias peligrosas, en este caso particular la División de Estudios de Posgrado (DEPg) de la FQ, pequeñas generadoras de desechos tóxicos y/o peligrosos de muy diversa índole (Kaufman, 1990). El producir desechos con composición variable y en reducidas cantidades ocasiona que su manejo y posterior tratamiento sea mucho más complejo que aquel realizado a los provenientes de una industria.

A pesar de que la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (actualmente la Secretaría de Desarrollo Social: Sedesol) inició ya hace varios años el control de la generación, transporte y disposición de estos residuos, en su mayoría continúan siendo arrojados en cualquier sitio o son entregados a los servicios municipales de recolección, quienes los mezclan sin ninguna precaución con la basura doméstica y los transportan a los tiraderos a cielo abierto (Gutiérrez et al., 1991). En los últimos años, estos hechos han ocasionado serios problemas ambientales y de salud en el país.

Este trabajo está enfocado justamente a estudiar esta problemática y una posible estrategia de solución que coadyuve a minimizar el impacto de estas instituciones de educación en el ambiente, logrando que se tenga un buen manejo y disposición de los residuos. Asimismo, se busca lograr la concientización del personal académico y administrativo de éstas.

A.2. PROBLEMÁTICA EN LA FACULTAD DE QUÍMICA

Para auxiliar a la UNAM, al sector paraestatal e industrias privadas y a las oficinas de gobierno en la solución de sus problemas ambientales, especialmente debidos a la generación de residuos peligrosos, en julio de 1989 se creó el Programa de Ingeniería Química Ambiental y Química Ambiental (PIQAYQA). Dentro de este programa trabajan conjuntamente la Facultad de Química y el Instituto de Geografía, ambas dependencias de la UNAM, ya que el estudio de soluciones a los problemas de la contaminación ambiental requiere del concurso de varias disciplinas del conocimiento.

Entre las diversas alternativas que ofrece el PIQAYQA para resolver los problemas, la mejor la conforma la implantación de "tecnologías más limpias", en las cuales la generación de residuos, gasto de agua y consumo de energía se minimizan. No obstante, dado que el desarrollo de este tipo de tecnología requiere de una gran cantidad de recursos, al corto plazo se puede mejorar la eficiencia de la operación mediante el reciclado o reuso de los desechos en otros procesos, ya sea como se encuentran o después de ser estabilizados mediante procesos físicos, químicos y/o biológicos, esto es, se debe de lograr un intercambio de desechos. En el caso de contar con residuos con un alto contenido calórico, estos pueden ser reutilizados mediante la pirólisis, un proceso que los transforma a combustibles. Únicamente en los casos en que no pueda ser realizada, al corto plazo, alguna de las anteriores metodologías, se recomienda la incineración y/o la disposición por confinamiento controlado, las cuales conforman los métodos de disposición más generalizados a nivel mundial por su facilidad de instrumentación al poderse aplicar a todo tipo de desecho. Sin embargo, estas opciones no resultan muy populares entre la población debido a que su manejo conlleva diversos riesgos, entre ellos, la contaminación atmosférica y acuifera. Especialmente, para el caso del confinamiento, resulta complicado contar con un transporte seguro y con un buen mantenimiento del sitio para garantizar la inocuidad de los residuos hacia el entorno, aunando a esto, las dificultades en la selección del lugar. Por ello, es más recomendable que los residuos oxidantes de tipo inorgánico se estabilicen, convirtiéndolos a formas químicas del tipo de las que existen en la naturaleza para que, posteriormente, puedan ser asimiladas en los ciclos naturales (Gutiérrez et al., 1991).

Para el desarrollo de "tecnologías más limpias", así como para la implantación de las diversas opciones anteriormente expuestas, se deben impartir programas de entrenamiento para estudiantes, graduados y técnicos. También es necesario establecer un laboratorio de análisis físicos y químicos de las sustancias (materias primas, productos, subproductos y desechos).

El PIQAYQA ha desarrollado un programa de investigación denominado "Efectos de los desechos industriales en el ambiente", mediante el cual forma profesionales

y estudiantes capacitados en aspectos de manejo de residuos peligrosos. Hasta la fecha, se llevan 4 etapas en el estudio de la estabilización de algunos residuos peligrosos.

En 1992 la FQ de la UNAM solicitó al PIQAYQA la disposición de residuos líquidos peligrosos que contenían cromo, depositados en tanques metálicos colocados en el exterior de su DEPg (específicamente, en su estacionamiento ubicado entre la Facultad de Medicina y el Instituto de Investigaciones Biomédicas, ver figura A.1). Por este motivo, se instrumentó, dentro de una nueva etapa (la quinta) del programa ya mencionado, un proyecto llamado "Manejo de los desechos de la DEPg, FQ", dentro del cual se realizó este trabajo.

A.3. PROBLEMÁTICA EN ESTUDIO

Hace aproximadamente 8 años, una compañía dedicada al proceso de cromado de válvulas para motores de combustión interna, donó una serie de tanques que contenían una disolución de ácido crómico diluido, el cual se utilizaba como baño para la electrodeposición de cromo reducido sobre superficies metálicas. La causa aparente de que se haya realizado esta donación fue que la empresa modificó las especificaciones de su proceso y, por ello, dicho baño ya no cumplía con las características que este nuevo método requería. Esta compañía supuso que, debido al alto contenido de cromo que la disolución tenía, la Facultad de Química de la UNAM podría hacer buen uso de ella dentro de sus laboratorios, ya fuera como se encontraba u obteniendo productos derivados. Sin embargo, en el momento de la donación y mucho tiempo después, los ácidos residuales no fueron tratados ni reutilizados, sino que simplemente fueron almacenados en contenedores de hierro a cielo abierto, como ya se mencionó.

Con el tiempo, los tanques metálicos que ya llevaban aproximadamente 8 años a la intemperie, comenzaron a destruirse. Algunos se perforaron y otros se vaciaron parcial o totalmente, haciendo que su contenido fuera contaminado con agua de lluvia, hojas de árboles y/o sustancias desconocidas y fuera vertido sobre el piso del estacionamiento. Como consecuencia, algunos profesores de la Facultad de Química externaron quejas sobre olores que se desprendían de algunos de ellos.

Para resolver el problema, las autoridades de esta dependencia se pusieron en contacto con los especialistas del PIQAYQA y le solicitaron una propuesta para la reutilización de esta disolución rica en ácido crómico.

En primer lugar, se analizó en forma cualitativa su contenido, para clasificarlos y así, poder plantear preliminarmente diversas opciones para una posible reutilización de ese material. Los tambores que contenían disolución de ácido

crómico u otra forma del cromo hexavalente, que eran el principal objetivo de solución de este trabajo, fueron reenvasados a tanques de polietileno de alta densidad. Para esta actividad se contó con la ayuda del cuerpo de bomberos de la Ciudad Universitaria. Los nuevos tanques fueron reetiquetados y trasladados al Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM para el procesamiento de su contenido (ver figura A.1).

Posteriormente se realizó una investigación bibliográfica detallada sobre la química del cromo en el ambiente y los procesos industriales relacionados con las empresas cromadoras como la que hizo la donación, así como aquellos procesos utilizados para la producción de sales de cromo hexavalente (cromatos y dicromatos) que, como productos finales, podrían ser utilizados en los laboratorios de la propia Facultad de Química. Esta revisión bibliográfica sirvió para sustentar la propuesta de solución para la reutilización de los residuos de cromo hexavalente la cual, una vez comprobada experimentalmente, se aplicó a los residuos antes descritos.

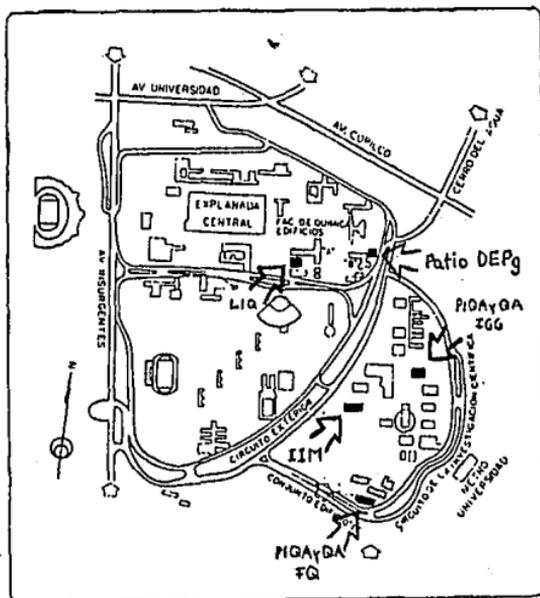


Figura A.1. Localización de la disolución contaminada de ácido crómico y las dependencias en las cuales se desarrolló el tema

B. FUNDAMENTOS

B.1. GENERALIDADES DEL CROMO

El cromo es un metal de transición que ocupa el 21vo. lugar en orden de abundancia dentro de la corteza terrestre, equiparándose con los elementos vanadio (V), zinc (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu) y tungsteno (W). Tiene número atómico de 24, peso molecular de 51.996g y pertenece a la familia 6 de la tabla periódica de los elementos, al igual que el molibdeno (Mo) y el tungsteno (W).

La primera identificación de este elemento como metal fue realizada por el químico francés Vauquelin en 1798 que, al trabajar con un mineral raro, plomo siberiano rojo (crocoíta, $PbCrO_4$), logró aislar al cromo. Este personaje tomó del griego *chroma* (color) el nombre de cromo, debido a la gran diversidad de compuestos coloridos que forma.

Generalmente, el cromo está presente en el ambiente como sales trivalentes débilmente solubles, poco disponibles y, por lo tanto, de baja toxicidad.

A pesar de que el cromo se encuentra ampliamente distribuido en los tejidos animales y vegetales, hasta ahora se ha reconocido que es un elemento esencial en la nutrición tanto animal como vegetal, especialmente, para los humanos, ya que una de sus especies forma el factor de tolerancia a la glucosa (Mertz, 1969; Freund et al., 1979). Es un cofactor de algunas enzimas (Mertz, 1969), da configuración y estabilidad estructural adicional a los ácidos nucleicos y también sirve para mantener las estructuras de las proteínas. Los requerimientos diarios de este elemento se encuentran dentro del intervalo de 50 a 200 mg por día (Mertz, 1969), ya que el cromo es pobremente asimilable a partir de algunos alimentos (Miranda-Hernández, 1992). Por ejemplo, el cromo en la cerveza es cuatro veces más activo en la regulación del metabolismo de la glucosa en ratas por microgramo de cromo que aquél encontrado en la lechuga, espinaca o yema de huevo (Gortner, 1972).

La deficiencia de cromo trivalente produce diferentes síntomas. Como esta especie forma compuestos de coordinación con algunos aminoácidos y el ácido nicotínico (que funciona como factor de tolerancia a la glucosa), su deficiencia se asocia con problemas en la asimilación glucosa. Se ha observado un síndrome

parecido a la diabetes en ratas con dietas deficientes en cromo (Mertz et al. 1965 y Mertz, 1969).

Las aplicaciones comerciales que se le da al cromo se centran principalmente en el estado hexavalente, siendo también de importancia el estado trivalente. En un principio, el cromo fue utilizado para la producción de *chromo amarillo*, cromato de plomo para la manufactura de pigmentos y como mordiente para la industria textil. Posteriormente, los compuestos de cromo fueron usados en la preparación de soluciones para el curtido de la piel. Actualmente, su principal uso es en el cromado de superficies metálicas para evitar la corrosión de éstas y la elaboración de aleaciones (en su mayoría Fe-Cr). La forma comercial del ácido crómico es en forma de trióxido de cromo (CrO_3), sólido de color rojo. El trióxido de cromo (Cr_2O_3) es un pigmento verde muy utilizado, tanto solo como combinado con otros óxidos (con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, de coloración roja, para dar tonos más oscuros).

B.1.1. PROPIEDADES QUÍMICAS

El cromo es un metal de color blanco azulado de naturaleza refractaria y de alta dureza. Tiene una alta resistencia a los ácidos y solamente es atacado por los ácidos clorhídrico, fluorhídrico y sulfúrico.

Los estados de oxidación más comunes del cromo son (VI), (III) y (II) aunque bajo condiciones controladas se han determinado compuestos (V), (IV) y (I), siendo el trivalente (Cr(III)) y el hexavalente (Cr(VI)) las formas más comunes en el ambiente.

El Cr(VI) forma cromatos, principalmente de color amarillo y dicromatos, generalmente de color rojo. El cromo trivalente forma numerosos iones complejos de diversos colores. Asimismo, existen muchos compuestos organometálicos de cromo.

El ion Cr(III) tiene un carácter anfotérico. Los iones hidroxilo se condensan formando especies con grupos hidroxilo como puentes. Por adición de base al Cr(III) se forman especies poliméricas solubles de peso molecular muy grande y, ocasionalmente, geles verde oscuro del óxido hidratado. Los cationes ácidos o no precipitan por encontrarse como aniones solubles en medio ácido o precipitan ligeramente en medio ácido, disolviéndose con facilidad en medio poco ácido o alcalino. La importancia del cromo trivalente radica en la formación de complejos de cromo con un estado cinéticamente inerte d^3sp^3 , con número de coordinación seis, de forma octaédrica.

El ion Cr(VI) es de gran importancia en aplicaciones industriales a consecuencia de sus propiedades ácidas y oxidantes. En este estado se forman sales solubles

de coloración muy intensa con casi todos los cationes (a excepción de Ag, Pb y Ba). La reducción del Cr(VI) generalmente se lleva a cabo en disoluciones ácidas:



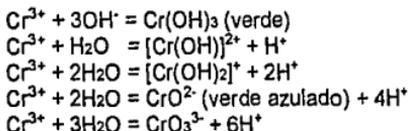
Muchos intermediarios orgánicos importantes se producen por la oxidación del ácido crómico. Por ejemplo, ácido benzoico del tolueno, antraquinona del antraceno, anhídrido ftálico del naftaleno, ácido tereftálico del p-xileno y sacarina de la o-toluensulfonamida. Actualmente se utiliza la oxidación catalítica, pero la oxidación del ácido crómico aún genera investigaciones de suma importancia.

Un uso muy relevante de las sales de Cr(VI) en forma de cromatos es su capacidad para "pasivar" superficies metálicas e inhibir la corrosión (del inglés *passivate*, hacer inactiva una superficie de acero con soluciones ácidas).

B.1.2. EQUILIBRIOS QUÍMICOS DEPENDIENTES DEL pH

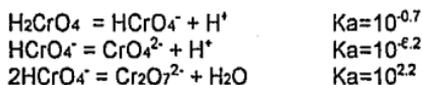
Debido a que el cromo se encuentra presente en el ambiente en distintos estados de oxidación no es un metal noble. Puede oxidarse en presencia de soluciones ácidas con la formación sucesiva de iones Cr^{2+} de color azul, iones Cr^{3+} de color verde y ácido crómico (H_2CrO_4) de color rojo; si se aumenta el valor del pH se transforma sucesivamente a iones dicromato (HCrO_4^- o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de color anaranjado y a iones cromato (CrO_4^{2-}) de color amarillo; si se reduce, produce iones cromita (CrO_2^-) de color verde y, luego, cromo metálico. Con este ciclo es posible generar una amplia región de estabilidad del hidróxido crómico sólido ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) de color verde, aún existiendo óxidos superiores poco conocidos. En la figura B.1 se presenta el diagrama que engloba los equilibrios iónicos anteriormente expuestos (Pourbaix, 1975).

A continuación se presentan los equilibrios principales de formación de complejos polinucleares entre el Cr(III) y los grupos hidroxilo:

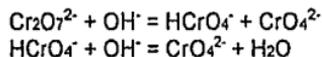


Como se puede observar en la figura B.1, el ion Cr(VI) forma especies que dependen de los valores de pH del medio. El trióxido de cromo (CrO_3), sólido rojo, al disolverse en agua forma ácido crómico. En soluciones ácidas a valores de pH inferiores a 1 la especie principal es el ácido crómico (H_2CrO_4); a valores de pH comprendidos entre 2 y 6, aproximadamente, existe un equilibrio entre el ion

cromato ácido (HCrO_4^-) y el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), de color rojo a naranja; y, en soluciones básicas y a valores superiores a 6, forma el ion cromato, tetraédrico y de color amarillo (CrO_4^{2-}). Los equilibrios en medio ácido son los siguientes (Ringboom, 1979):



En medio básico se tienen los siguientes:



La disociación $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{HCr}_2\text{O}_7^- + \text{H}^+$ corresponde a la de un ácido fuerte pero, debido a que los orbitales d forman parte de los enlaces en el $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, éste se comporta como un ácido débil.

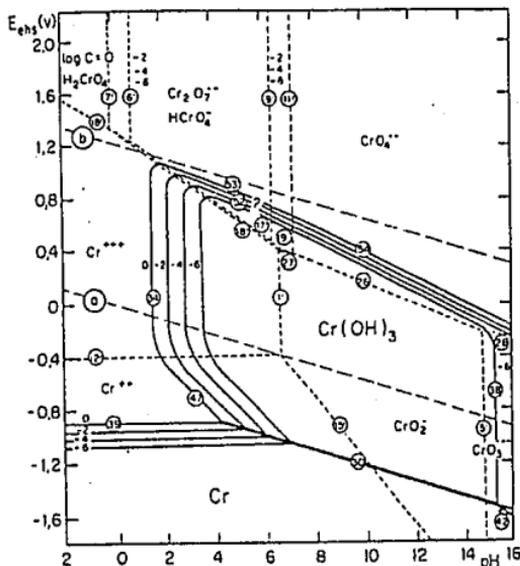


Figura B.1. Equilibrios potencial-pH del sistema cromo-agua a 25°C considerando la especie $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Los equilibrios que dependen de los valores del pH son bastante lábiles y, por adición de cationes que forman cromatos insolubles, por ejemplo Ba^{2+} , Pb^{2+} o Ag^+ , precipitan los cromatos en vez de los dicromatos (Cotton y Wilkinson, 1986).

B.1.3.TOXICIDAD

Se ha observado que los elementos, que en un ambiente no alterado se encuentran en altas concentraciones y en formas disponibles, en general no son dañinos. En cambio, los elementos tradicionalmente no disponibles, ya sea por encontrarse en la naturaleza formando compuestos muy insolubles o por ser poco abundantes, cuando se introducen en los organismos por encima de una concentración límite, se consideran tóxicos.

En estos últimos años se ha demostrado que en pequeñas dosis muchos elementos, que tradicionalmente eran considerados tóxicos, son esenciales, ya que participan en los procesos enzimáticos (como lo es el caso del cromo). Sin embargo, cuando aumenta su concentración o cambia el estado de oxidación del elemento y, consecuentemente sus propiedades, pueden interferir con los procesos esenciales, dañando a los seres vivos. El límite en el que un elemento empieza a dañar a un organismo no es fijo, ya que depende de las características de cada individuo y de las de la especie a la que pertenece. Los valores informados como niveles máximos permisibles se obtienen a partir de estudios epidemiológicos y de laboratorio.

Los efectos tóxicos del cromo están relacionados con su estado de oxidación, considerando que los dos estados termodinámicamente estables bajo condiciones ambientales son el Cr(VI) y el Cr(III).

En la literatura química se ha utilizado el término de especiación para la separación y determinación de los estados de oxidación de los metales.

Además de la afinidad relativa de los iones metálicos libres por los grupos funcionales biológicos, se ha reconocido ampliamente que la toxicidad depende de la forma o especies del metal a las cuales el organismo ha sido expuesto. En los ambientes acuáticos y terrestres, la especiación del metal está determinada por la combinación de las propiedades químicas del metal individual con los efectos de las condiciones ambientales exteriores.

Los efectos más agresivos a la biota parecen ser causados predominantemente por los compuestos de Cr(VI), ya que, en general, son muy solubles y oxidantes. El estado trivalente se considera menos peligroso, ya que sus compuestos son menos solubles y el ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es muy estable cinéticamente, por lo que no interacciona con los ligantes presentes en los organismos. Puede formar compuestos de coordinación con aminoácidos y proteínas, razón por la cual se utiliza en el curtido de la piel (Merian, 1991). La absorción de las sales de Cr(III) en el tracto gastrointestinal de los humanos es lenta (dentro de un intervalo de 0.5 a 1%) y se ve reducida con la ingestión de alimentos (Lester, 1987).

El Cr(VI) es un irritante de la piel y, por inhalación, del tracto respiratorio. Una continua ingestión de agua potable con concentraciones de Cr(VI) hasta de 25 ppm tiene efectos tóxicos (Kirk y Othmer, 1979). A altos tiempos de exposición es reconocido como un carcinógeno en el tracto respiratorio de los mamíferos. Algunos estudios recientes en glóbulos rojos de sangre humana indican que, aunque el cromo sea absorbido como Cr(VI), se reduce intracelularmente a Cr(III) que, en una forma coordinada, se transforma en una especie genotóxica (Lester, 1987).

Aparte de estos efectos, los cromatos producen úlceras cuando una herida cutánea es contaminada con ellos. Si se pone en contacto suficiente cromato con lesiones en la piel, pueden producirse resultados fatales. Prolongadas exposiciones cutáneas al cromato causan reacciones alérgicas y dermatíticas (Kirk y Othmer, 1979).

Aún no se ha definido una dosis letal de Cr(VI), sin embargo, se estipula que es del orden de 3 a 5g para los humanos adultos. Para exposiciones por inhalación se han fijado los estándares a 0.1 mg de CrO_3/m^3 o 0.05 mg de $\text{Cr(VI)}/\text{m}^3$. Los estándares para sales crómicas y cromos solubles se ha fijado en 0.5 mg de Cr/m^3 y, para cromo metálico y compuestos insolubles crómicos, en 1.0 mg de Cr/m^3 (Kirk y Othmer, 1979).

La excreción del cromo en humanos se realiza rápidamente, variando su vida media entre 12 horas y 83 días. Los principales medios de eliminación son la orina ($7 \text{ a } 10 \mu\text{g}/\text{día}$) (Lester, 1987) y las heces o materia fecal, aunque el mecanismo con el que se lleva a cabo es desconocido. Las cantidades promedio de cromo en sangre en humanos son del orden de 0.05 a 0.16 ppm, mientras que en la orina son de aproximadamente 3.5 ppm (Villalobos-Pietrini, 1977).

Dado que la forma trivalente del cromo es relativamente inofensiva y que la forma hexavalente es tóxica, se han realizado esfuerzos especiales para lograr la separación de estos compuestos de cromo de las sustancias en contacto con los seres vivos.

B.1.4. ORIGEN DEL CROMO EN EL AMBIENTE

Las fuentes de contaminación por metales potencialmente tóxicos que pueden contaminar a los suelos y/o cuerpos acuíferos se pueden clasificar en cinco tipos:

- 1) efluentes domésticos
- 2) efluentes industriales
- 3) aguas de lixiviado de suelos
- 4) aguas provenientes de la atmósfera (lluvia, nieve, granizo, etc)
- 5) aguas provenientes de la litosfera

Las descargas domésticas e industriales son, probablemente, las dos fuentes antropogénicas más importantes. Las restantes se clasifican como no antropogénicas.

B.1.4.1. Fuentes no antropogénicas

La mayor parte del cromo en la corteza terrestre se encuentra asociado a rocas ácidas eruptivas (de 20 a 40ppm de cromo), a rocas ultrabásicas volcánicas (2000 a 3000ppm) y de los productos de su metamorfismo (como la serpentinita, de 100 a 330ppm) (Aubert y Pinta, 1977). Con una concentración de 125ppm de Cr en la corteza terrestre es el 21vo. elemento que la constituye. El contenido de cromo en las rocas sedimentarias es mucho menor y, comúnmente, se encuentra en el intervalo de 5 a 120 ppm, siendo más alto el contenido en los sedimentos arcillosos (100 a 300ppm). La máxima concentración de cromo (4000ppm) fue encontrada en suelos humíferos poco evolucionados de origen pluvio-marino en elementos de diversas rocas aclimadas de Nueva Caledonia (Aubert y Pinta, 1977). Debido a que los compuestos solubles (sulfatos y nitratos) reaccionan más rápido para ser tóxicos que los compuestos insolubles (óxidos y fosfatos), la toxicidad se vuelve más importante si la acidez del suelo se incrementa y, al mismo tiempo, existe una reducción de ácido fosfórico asimilable en los suelos (Aubert y Pinta, 1977).

En sus compuestos naturales el cromo presenta normalmente los estados de oxidación (III) y (VI). Las formas altamente oxidadas de cromo son menos estables que las menos oxidadas.

La mayoría del Cr(III) se encuentra como cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), mineral negro, o en otras estructuras de espinela, como la magnesiocromita (MgCr_2O_4). La cromita es resistente al intemperismo y, por lo tanto, los materiales residuales se enriquecen con este elemento (Nicholas y Egan, 1975). No obstante, algunos autores, como Kabata-Pendias y Pendias (1984), consideran que bajo condiciones altamente oxidantes y básicas, puede formarse el ion cromato (CrO_4^{2-}), que es móvil y puede ser absorbido por las posiciones positivas de intercambio de arcillas y óxidos. El uso de la cromita como material refractario es una de las aplicaciones en metalurgia más importantes del cromo. Un análisis típico de cromita para ser utilizada como material refractario es de: 38 a 48% de Cr_2O_3 , 12 a 24% de Al_2O_3 , 14 a 24% de Fe_2O_3 , 14 a 18% de MgO y menos del 10% de SiO_2 . La utilidad de la cromita como material refractario es su alto punto de fusión (2180°C), expansión térmica moderada, alta estabilidad de su forma cristalina a altas temperaturas y un comportamiento químico neutro. El uso que se le dará a una mena de cromita está definido por su composición. Para una cromita comercial la composición ideal es de 68% de Cr_2O_3 y 32% de FeO , con un contenido aproximado de cromo del 46% (Kirk y Othmer, 1979). En la tabla B.2 se ejemplifican las distintas composiciones de las menas de cromita y sus diversos usos.

| GRADO | COMPOSICIÓN | PROPORCIÓN Cr:Fe |
|------------------------------------|---|------------------|
| Metalúrgico (alto contenido de Cr) | 46% Cr ₂ O ₃ como mínimo | >2:1 |
| Químico (alto contenido de Fe) | 40 a 46% Cr ₂ O ₃ | 1,5 a 2:1 |
| Refractario (alto contenido de Al) | >20% Al ₂ O ₃ >60% Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ | |

Tabla B.2. Composición de las menas de cromita

El Cr(VI) raramente se encuentra en la naturaleza y, cuando lo hace, forma cromato de plomo (PbCrO₄) insoluble de color anaranjado como depósitos de crocoíta (68.9% PbO y 31.1% CrO₃) (Klein y Hurlbut, 1985).

B.1.4.2. Fuentes antropogénicas

Los metales pesados tienen una gran variedad de aplicaciones industriales, lo que influye de gran manera en su aparición en las aguas residuales y en los residuos sólidos industriales. En particular, el cromo se utiliza en la producción de aleaciones, principalmente con níquel e hierro, usadas en las industrias del transporte, construcción y producción de maquinaria debido a que los aceros obtenidos son de gran dureza, tenacidad y resistencia. El cromo en la forma de cromita es utilizado, como ya mencionó, como material refractario y en la manufactura de sustancias químicas de cromo. Se incorpora a una gran variedad de productos automotrices (por ejemplo en el cromado), limpiadores, combustibles, inhibidores de corrosión, tintas, pinturas y pigmentos.

Las industrias que generan descargas con contenido de cromo se exponen en la tabla B.3 (Lester, 1987).

| TIPO DE INDUSTRIA | EJEMPLOS |
|-----------------------------------|---|
| Industria metal-mecánica (37%) | Plantas generadoras de energía mediante vapor Fundiciones de productos ferrosos Fundiciones de productos no ferrosos Enchapadoras (cromadoras) |
| Industria química (35%) | Cemento y vidrio Orgánica y petroquímica Químicos inorgánicos Pinturas y pigmentos Fotografía Lubricantes Extintores Limpiadores Fertilizantes Refinación del petróleo |
| Otras (28%) | Papel Piel Textiles |

Tabla B.3. Industrias de descargas con cromo (Lester, 1987)

Debido a lo anteriormente expuesto, es de vital importancia el estudio del comportamiento del cromo en el ambiente. Para que esto pueda ocurrir, se debe contar con los métodos analíticos apropiados para identificar y cuantificar las diferentes especies de este elemento en matrices complejas como lo son el agua, el aire, el suelo y los residuos sólidos.

B.1.5.NORMATIVIDAD AMBIENTAL

B.1.5.1.Internacionales

Se sugirió (Schroeder y Lee, 1975), que la posible oxidación del Cr(III) y la reducción del Cr(VI) en condiciones naturales, debía ser tomada en cuenta para establecer las normas de calidad del agua. Por ello, el parámetro que según estos investigadores se debe controlar, es la concentración total de cromo y no solamente la de Cr(VI). En contraste, la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos de América recomendó que "las normas que regulan la presencia de cromo en agua potable deben distinguir entre Cr(III), que puede ser nutritivo, y Cr(VI), que es tóxico (National Academy of Science, 1980).

Esta dicotomía se relaciona con diversos factores, entre ellos, la débil comprensión del comportamiento del cromo que ocurre bajo condiciones ambientales y sus mecanismos de interacción con los seres vivos; así como las dificultades analíticas en la especiación de este elemento y las interconversiones entre especies del cromo que ocurren bajo condiciones ambientales oxidantes o reductoras. Por ejemplo, la especie trivalente presente en agua potable se puede oxidar a hexavalente por efecto de la cloración (EPA, 1983).

En la mayoría de los países se aplica el límite recomendado en agua potable de 0.05 mg/L de cromo, en tanto que para Suiza se fija en un valor máximo de 0.02 mg/L de Cr(VI), sin mencionar el Cr(III). Asimismo, en ese país, se tienen estipulados los siguientes valores máximos permisibles: Para efluentes de descarga al drenaje: 2 mg/L de Cr(III) y 0.5 mg/L de Cr(VI); para efluentes descargados a ríos y lagos: 2 mg/L de Cr(III) y 0.1 mg/L de Cr(VI) y la descarga a presas cerradas o parcialmente cerradas: 0.05 mg/L de Cr(III) y 0.01 mg/L de Cr(VI). Para agua potable, el Comité de Tratamiento de Aguas del Rín establece 0.03 mg/L de cromo. Si existe un proceso de purificación posterior, se puede aumentar la concentración a 0.05 mg/L.

Los límites ambientales se han establecido con base en las concentraciones que se han determinado en diversas partes del mundo (como las anteriormente expuestas) y, debido a que los estudios efectuados no son suficientes, se espera que estos límites se modificarán en el futuro. Para el aire urbano es de 50ng/m³; para el agua de ríos el Cr(VI) no debe sobrepasar el valor promedio de la

concentración durante 24 horas de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ y, en cualquier momento de $110\mu\text{g}/\text{m}^3$; y para el agua de los océanos es de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Se han diseñado plantas de tratamiento de aguas residuales para operar a emisiones mínimas. Sin embargo, se reconoce que el **Cr(VI)** es un contaminante tan soluble que es necesario insolubilizarlo en forma de compuestos **Cr(III)** inertes.

B.1.5.2. Nacionales

En la tercera sección del Diario Oficial de la Federación de la Sedesol del viernes 22 de octubre de 1993 se publicó una tabla para la clasificación de residuos peligrosos por giro industrial y de proceso.

En esta tabla, dentro de los acabados de metales y galvanoplastia, se encuentran las soluciones gastadas y residuos provenientes de la industria del cromado. Estas soluciones con contenido de cromo hexavalente se consideran residuos peligrosos del tipo **RP1.1/07**.

En la segunda sección del Diario Oficial de la Federación de la Sedesol del lunes 18 de octubre de 1993 se publicaron las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) en materia de protección ambiental. Para las industrias generadoras de desechos con contenido de cromo se mencionan cuatro normas:

1. la Norma Oficial Mexicana **NOM-CCA-003-ECOL/1993** que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de refinación de petróleo y petroquímica,
2. la Norma oficial mexicana **NOM-CCA-017-ECOL/1993** que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de acabados metálicos,
3. la Norma Oficial Mexicana **NOM-CCA-021-ECOL/1993** que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria del curtido y acabado en pieles y
4. la Norma Oficial Mexicana **NOM-CCA-031-ECOL/1993** que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal.

La Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-017-ECOL/1993 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de acabados metálicos considera que:

"Las descargas de aguas residuales en las redes colectoras, ríos, cuencas, cauces, vasos, aguas marinas y demás depósitos o corrientes de agua y los derrames de aguas residuales en los suelos o su infiltración en los terrenos, provenientes de la industria de acabados metálicos, provocan efectos adversos en los ecosistemas, por lo que es necesario fijar los límites máximos permisibles que deberán satisfacer dichas descargas. Habiéndose cumplido el procedimiento establecido por la Ley Federal sobre Metrología y Normalización para la elaboración de proyectos de normas oficiales mexicanas, el C. Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental ordenó la publicación del proyecto de norma oficial mexicana NOM-PA-CCA-017/93 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de acabados metálicos, publicado en el **Diario Oficial de la Federación** el 28 de junio de 1993 con el objeto de que los interesados presentaran sus comentarios al citado Comité Consultivo. La Comisión Nacional de Normalización determinó en sesión de fecha 1 de julio de 1993 la sustitución de la clave NOM-PA-CCA-017/93, con que fue publicado el proyecto de la presente norma oficial mexicana, por la clave NOM-CCA-017-ECOL/1993, que en lo subsecuente la identificará. Mediante un oficio de fecha 13 de octubre de 1993, la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (SARH), a través de la Comisión Nacional del Agua (CNA), expresó su conformidad con el contenido y expedición de la presente norma oficial mexicana."

Esta norma oficial mexicana es de observancia obligatoria para los responsables de las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de los procesos de la industria de acabados metálicos, como lo es la industria dedicada al cromado de válvulas para motores de combustión interna. Para efectos de esta norma se asumen las definiciones que se mencionan en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), Ley de Aguas Nacionales (LAN) y Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas (RPCCA).

Las descargas de aguas residuales provenientes de la industria de acabados metálicos deben cumplir con las especificaciones que se indican en la tabla B.1.

En el caso de que se identifiquen descargas que, a pesar del cumplimiento de los límites máximos permisibles establecidos en esta norma causen efectos negativos en el cuerpo receptor, la SARH, a través de la CNA, fijará condiciones

particulares de descarga para señalar límites máximos permisibles más estrictos de los parámetros de la tabla anterior; además, podrá establecer límites máximos permisibles, si lo considera necesario, en los siguiente parámetros: arsénico (As), conductividad eléctrica y demanda química de oxígeno (DQO).

Para determinar los valores de los parámetros señalados en la tabla B.1, se deberán aplicar los métodos de prueba de referencia. En caso de fuerza mayor, el responsable de la descarga podrá solicitar la aprobación del método alternativo para determinar cianuros a la autoridad competente. **Para la determinación de cromo hexavalente en agua se utiliza la referencia NMX-AA-44, que es el método colorimétrico de la difenil carbazida, mientras que para la determinación de metales en agua (cromo total), se utiliza la NMX-AA-51, que es el método espectrofotométrico de absorción atómica.**

| PARÁMETROS | LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES | |
|--|-----------------------------|----------------------|
| | PROMEDIO DIARIO | PROMEDIO INSTANTÁNEO |
| pH | 8-9 | 6-9 |
| Sólidos sedimentables (SS) (mg/L) | 1 | 1.2 |
| Sólidos suspendidos totales (SST) (mg/L) | 50 | 60 |
| Grasas y aceites (mg/L) | 20 | 30 |
| Cr(VI) (mg/L) | 0.1 | 0.2 |
| Cr total (mg/L) | 1.0 | 1.2 |
| Cu (mg/L) | 0.5 | 1.0 |
| Ni (mg/L) | 2.0 | 2.5 |
| Fe (mg/L) | 1.0 | 1.2 |
| Zn (mg/L) | 1.0 | 1.2 |
| Cianuros (CN ⁻) (mg/L) | 0.3 | 0.5 |
| Cd (mg/L) | 0.1 | 0.2 |
| Pb (mg/L) | 0.6 | 0.7 |
| Al (mg/L) | 2.0 | 2.5 |
| Ba (mg/L) | 2.0 | 2.5 |
| Mn (mg/L) | 2.0 | 2.5 |
| Ag (mg/L) | 0.2 | 0.4 |

Tabla B.1. Especificaciones de las descargas de aguas residuales provenientes de la industria de acabados metálicos

El incumplimiento de la presente norma oficial mexicana será sancionado conforme a lo dispuesto por la LGEEPA, la LAN y demás ordenamientos jurídicos aplicables.

Esta norma oficial mexicana coincide principalmente con la norma *metal finishing* (acabados metálicos)-EPA 440/1-83/091 de la Agencia de Protección Ambiental (EPA: Environmental Protection Agency) de los Estados Unidos de América.

B.1.6. NATURALEZA DE LAS SOLUCIONES EMPLEADAS EN LA INDUSTRIA DEL CROMADO

Más de la cuarta parte de la producción de compuestos químicos de cromo en el mundo es utilizada para el tratamiento de superficies metálicas y control de la corrosión, como lo son el cromado, *cromizado*, *anodizado* de aluminio y tratamiento de zinc y magnesio. El 80% del cromo empleado en el tratamiento de metales se utiliza en el cromado, del cual el 50% es de uso decorativo. El recubrimiento decorativo se diferencia del recubrimiento de cromo duro en términos del espesor (el recubrimiento de cromo duro debe ser de 10 a 100 μm de espesor, mientras que el decorativo únicamente de 0.25 μm aproximadamente).

El proceso de cromado, después de ser descubierto en 1925, encontró rápidamente un mercado amplio en la industria automotriz y de los electrodomésticos. En este proceso se combina níquel-cromo o cobre-níquel-cromo, dando como resultado un mejor recubrimiento protector. El control estricto de las condiciones de proceso de temperatura, composición del baño y densidad de corriente eléctrica dieron como resultado un mejor recubrimiento.

El llamado recubrimiento de cromo duro creó una nueva forma de mejorar la resistencia al desgaste de partes de maquinaria, así como mejorar la operación de éstas debido a las buenas propiedades de resistencia a la fricción y al calor. Por ejemplo, partes gastadas pueden ser reconstruidas con el proceso de cromado. El éxito de este proceso ha aumentado el campo de aplicaciones ingenieriles para otros metales, tales como el níquel (se utilizó en el proyecto Manhattan para la producción de la bomba atómica en la Segunda Guerra Mundial), el cobre, la plata y el oro.

Otro éxito del proceso de cromado se debe a sus propiedades intrínsecas. Si la solución se calienta a una temperatura adecuada de 50°C o más, se lleva a cabo una operación de autolimpieza y se producen depósitos con un alto grado de adhesión a casi cualquier condición. Las depositaciones de cromo también "curan" lugares rotos y defectos de maquinado en la superficie del metal base sobre el cual son aplicadas, debido a su excelente capacidad niveladora que permite obtener superficies lisas, haciendo que se reduzca la fricción.

Este proceso tiene una baja eficiencia catódica debida a la formación de hidrógeno en el cátodo. Esto ocurre debido a que la corriente voltaica de depositación de hidrógeno sobre el cromo es significativamente más positiva que aquélla a la que el ion cromoso comienza a depositarse. Este incremento de hidrógeno sobre la superficie del cátodo aumenta el valor del pH en el catalito más allá de 4, lo cual produce la precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y $\text{Cr}(\text{OH})_2$, causando una "pasivación" parcial del cátodo y una reducción en la eficiencia de la corriente. Esta baja eficiencia se auna a que se necesitan seis electrones para reducir al ion hexavalente a la forma metálica del cromo (Kirk y Othmer, 1979).

La baja eficiencia catódica en los baños de cromado puede casi duplicarse (aunque permanece dentro de un intervalo de 15 a 25%) por el uso de catalizadores combinados de iones sulfato (SO_4^{2-}) y fluoruros complejos (como el silico-fluoruro, SiF_6^{2-}).

Los procesos de cromado en México se efectúan, generalmente, con un baño de ácido crómico que contiene un ácido, generalmente sulfúrico, como catalizador (ver tabla B.4).

| | Baja concentración | Alta concentración |
|--|--------------------|--------------------|
| Ácido crómico, CrO_3 (%) | 24.75 | 41.25 |
| Ácido sulfúrico, H_2SO_4 (%) | 0.25 | 0.41 |

Tabla B.4. Composición del baño de cromado

Como se dijo anteriormente, es importante la regulación de la razón entre el H_2CrO_4 y el H_2SO_4 (de 100:1 a 80:1) para obtener el mayor poder de distribución que, aún en su grado máximo, es el menor de todos los baños industriales de enchapado (la eficiencia catódica no pasa de 8 a 12% y, excepcionalmente, de 15 a 20%).

B.1.7. MÉTODOS INDUSTRIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE CROMATOS Y DICROMATOS DE SODIO Y DE POTASIO

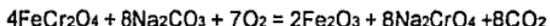
Los dos productos industriales principales que se generan directamente a partir del mineral de cromo son el cromato de sodio y el dicromato de sodio. Otros compuestos de cromo obtenidos en cantidades substanciales son el cromato y dicromato de potasio, el dicromato de amonio, el ácido crómico (óxido de cromo hexavalente) y varias formulaciones de sulfato crómico básicas usadas principalmente en el curtido de pieles. Las metodologías que se presentan a continuación fueron tomadas de una enciclopedia de tecnología química (Kirk y Othmer, 1979).

B.1.7.1. Cromato de sodio (Na_2CrO_4)

El cromato de sodio forma cristales ortorrómbicos amarillos y funde a 780°C . Además de la sal anhidra, el cromato de sodio forma hidratos con 4, 6 y 10 moléculas de agua.

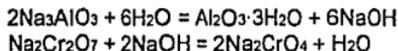
La fabricación de este compuesto utiliza como materia prima mineral de cromo que contiene de un 42 a un 50% de óxido crómico (Cr_2O_3), el cual se muele, se

mezcla con carbonato de sodio (Na_2CO_3) y, en ocasiones, se agrega cal (CaO). La molienda se realiza hasta obtener polvos de aproximadamente $74\mu\text{m}$ (200 mesh). Se introduce en un horno giratorio y se calienta a una temperatura de 2000°F ($1100\text{-}1500^\circ\text{C}$) en atmósfera oxidante. El tiempo de tostado depende de la clase de mena de cromo, de las proporciones de la mezcla, de la carga del horno y de la temperatura, siendo un promedio, unas 4 horas aproximadamente. La reacción básica teórica para la cromita es la siguiente:



Al salir del horno, la carga tostada cae a un enfriador giratorio y pasa, posteriormente, a una batería de cajas lixivadoras de falso fondo, con capacidad para $56,750\text{ kg}$ de material tostado. La lixiviación se efectúa a contracorriente y se obtiene una solución casi saturada. Una parte del residuo lixiviado se introduce en secadores giratorios y el resto se desecha. El residuo seco se muele hasta que pase por un tamiz de 100 hilos y se vuelve a usar en la mezcla de mineral de cromo y carbonato de sodio.

Si la solución lixiviada de cromato sódico contiene aluminato de sodio (Na_3AlO_3), se pasa por un filtro para extraerle las partículas de materia suspendida y, posteriormente, se bombea a una batería de tanques hidrolizadores de operación intermitente en donde se agrega lentamente una solución de dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y, se separa por cristalización, alúmina hidratada (Al_2O_3):



En estas ecuaciones son muy distintas las velocidades de reacción. La hidrólisis del aluminato de sodio en solución fuerte de cromato se efectúa muy lentamente y forma un producto cristalino; en cambio, la neutralización del hidróxido de sodio (NaOH) con dicromato es casi instantánea.

Si se añade demasiado rápido el dicromato sódico, se efectúa la siguiente reacción:



con formación de un precipitado gelatinoso. Para obtener un buen producto cristalino es importante agregar el dicromato con velocidad no mayor que la de formación del hidróxido de sodio. Posteriormente, se separan y lavan los cristales en filtros giratorios, y se secan y venden de tal forma.

El cromato de sodio libre de aluminio procedente de los filtros giratorios o la solución original de lixiviación, si no contiene aluminio, se vende en el comercio como solución de gravedad específica de 1.38 (40°Bé) o se evapora para producir

cristales anhidros o tetrahidratados de cromato de sodio. Éste suele contener algo de sulfato de sodio como impureza, ya que es isomorfo con el cromato de sodio y por ello difícil de separar. Para producir cromato de sodio de alta pureza debe partirse de dicromato de sodio purificado.

Se vende en grado industrial al 99% de pureza o químicamente puro (qp) con un 99.9% de pureza.

B.1.7.2. Cromato de potasio (K_2CrO_4)

El cromato de potasio forma cristales amarillos ortorrómbicos no higroscópicos y funde a $980^\circ C$. No se conoce ningún hidrato.

El cromato de potasio se prepara por doble descomposición entre el cromato de sodio y cloruro de potasio (KCl). A unos $20^\circ C$ cristaliza de la solución el cromato de potasio anhidro, mientras que el cloruro de sodio cristaliza a ebullición.

B.1.7.3. Dicromato de sodio ($Na_2Cr_2O_7$)

El dicromato de sodio forma cristales monoclinicos delicuescentes de color rojo anaranjado. Se funde a $340^\circ C$. Es un sólido higroscópico, por lo que además de la sal anhidra, el dicromato de sodio forma hidratos con 1 y 2 moléculas de agua.

Su fabricación se realiza por medio de una solución de cromato de sodio fuerte, generalmente de $40^\circ B\acute{e}$ o mayor, la cual se trata con ácido sulfúrico para formar dicromato y sulfato de sodio.



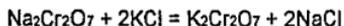
La reacción se efectúa bombeando el ácido sulfúrico y la solución de cromato de sodio en las debidas proporciones a una vasija mezcladora de 200L provista de un aparato potente de agitación. El líquido rebosa de la mezcladora para a un tanque abierto de cocción, donde hierve para expulsar el bióxido de carbono (CO_2) originado por el carbonato de sodio que generalmente contiene la solución de cromato. La solución hirviente pasa a un evaporador de vacío de triple efecto que opera a aproximadamente $660^\circ C$ y 430 mmHg. Poco más o menos la mitad del sulfato de sodio se separa de la solución concentrada de dicromato que sale del evaporador. Esta solución, que contiene entre 1.6 y 1.7 kg de dicromato de sodio por litro, pasa por una batería de granuladoras enfriadas con agua. Cuando la temperatura de la granuladora se reduce a $35^\circ C$ se centrifuga la carga y las aguas madres se devuelven a los evaporadores o se venden como solución saturada al 70% en peso de dicromato. Los cristales se pasan por un secador rotatorio calentado con vapor.

Se vende en tres grados técnicos, cristalizado granular y anhidro, en solución al 70% y en cristales qp. Se utiliza para curtir pieles, fabricar pigmentos de cromo por reacción con otras sales, en la limpieza de metales, para retardar la corrosión de refrigeradores por salmuera, calderas y automóviles, así como mordiente en la industria textil y en la purificación de aceites y grasas, entre otros.

B.1.7.4. Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)

El dicromato de potasio forma cristales triclinicos de color anaranjado brillante no higroscópicos.

Se prepara mediante la reacción del cloruro de potasio con el dicromato de sodio para producir cloruro de sodio ($NaCl$):



En la práctica, la solución saturada fría procedente de los granuladores en la cristalización de dicromato de sodio se trata con la cantidad teórica de cloruro de potasio y bastante agua caliente para que la solución contenga alrededor de 420 g de dicromato de potasio por litro. Esta solución se traslada a tanques, donde se enfría y en unas dos semanas produce cristales grandes, o bien, se enfría rápidamente en tanques agitados para producir pequeños cristales granulares. Estos se separan por centrifugación, se lavan con agua fría y se secan. Las aguas madres de los cristales contienen 120 g de dicromato por litro y están saturadas de cloruro de sodio. Al concentrarlas a aproximadamente a la cuarta parte de su volumen, se separa la mayor parte del cloruro de sodio, que se lava en una caja escurridora de falso fondo; lentamente se diluye la solución con agua y se vuelve a cristalizar o se mezcla con una partida nueva.

Se vende en tres grados técnicos: cristalizado, granular y polvo y en grado qp. El dicromato de potasio tiene, generalmente, los mismos usos que el de sodio, pero este último es más usual por ser más barato. La sal de potasio se utiliza para acabados especiales de textiles y cueros. En virtud de ser anhidro y no deliquescente, se emplea en la fabricación de fósforos de seguridad y pirotecnia.

B.2. ESTRATEGIAS DE SOLUCIÓN

Las actividades para solucionar el problema se organizaron de la siguiente manera:

- **Caracterización del tipo de residuo** mediante un análisis químico y físico del mismo (ver tabla B.5).
- **Realización de pruebas de estabilización** y análisis de los productos.
- **Desarrollo de un proceso idóneo, controlado, económicamente viable y tecnológicamente limpio** (ver tabla B.6).
- **Realización de pruebas a nivel de laboratorio** del proceso desarrollado.
- **Escalamiento⁴** a nivel de planta piloto.
- **Evaluación de la factibilidad económica** del proceso desarrollado.

En la evaluación de la factibilidad económica únicamente se consideró el costo por disposición en un confinamiento controlado y el precio en el mercado de los subproductos, sin tomar en cuenta factores difícilmente medibles como los beneficios en la imagen de la institución y la disminución del riesgo para los trabajadores académicos y administrativos de la DEPg; que pueden ser muy importantes.

De acuerdo a la tabla B.5 se tiene que la disolución de ácido crómico se clasifica como un DESECHO TÓXICO ESTABILIZABLE Y/O REUSABLE, por lo que es posible generar un proceso viable mediante el cual se recupere el Cr(VI).

⁴ El término **escalamiento** se refiere a dimensionar el proceso a un nivel de producción del o los productos mucho mayor al anterior.

| DESECHOS DE HOSPITALES | DESECHOS TÓXICOS CONFINABLES (Con composición desconocida, sales impuras, sólidos radiactivos, etc) | DESECHOS TÓXICOS ESTABILIZABLES Y/O REUSABLES (Residuos sólidos de cromo, ácidos para decapado, etc) | DESECHOS ORGÁNICOS E INORGÁNICOS CON ALTO CONTENIDO CALÓRICO (Llantas, telas, plásticos, aceites, suelo contaminado con hidrocarburos, lodos de tratamiento de aguas, gasolinas, solventes, etc) | DESECHOS ORGÁNICOS CON BAJO CONTENIDO CALÓRICO (Basura de jardín, papel, desperdicios de alimentos, etc) | DESECHOS INORGÁNICOS CON BAJO CONTENIDO CALÓRICO (Metal, madera, cemento, etc) |
|---|--|---|---|---|---|
| Tratamiento térmico (incineración o pirólisis) o esterilización | Disposición controlada en el lugar de generación (se recomienda la encapsulación) | A otros usuarios (reuso) con o sin estabilización o a lugares de disposición controlada | Pirólisis y cogeneración de electricidad | Composteo o a otros usuarios | A usuarios |

Tabla B.5. Clasificación de residuos de acuerdo al método de manejo

- Regionalizar el territorio mexicano de acuerdo a la cantidad y calidad de sus desechos
- Determinar los lugares óptimos para establecer los sitios de disposición controlada (basado en factores físicos, económicos, sociales y políticos de las distintas regiones)
- Seleccionar un lugar apropiado en la región para el área de trabajo
- Elaborar un estudio de impacto para minimizar los riesgos físicos, económicos, políticos y sociales en el ambiente (incluyendo la población humana)
- Proveer la información necesaria para la construcción de facilidades (para la clasificación, reciclado, composteo, pirólisis, estabilización y confinamiento)
- Establecer técnicas de control de operación en el sitio de disposición
- Implantar programas de entrenamiento
- Establecer laboratorios de investigación y control
- Desarrollar tecnologías limpias para reciclar y reusar los desechos peligrosos con alto impacto en el ambiente
- Estudiar nuevas aplicaciones de las tecnologías de pirólisis para desechos peligrosos
- Proponer regulaciones adecuadas para el manejo de desechos peligrosos
- Desarrollar trabajos conjuntos para la planeación de una buena economía

Tabla B.6. Puntos a cubrir para la selección de la estrategia de solución

C. METODOLOGÍA Y RESULTADOS DE LABORATORIO

C.1. ANÁLISIS DE LOS TANQUES DEL PATIO DE LA DEPg

Para realizar las pruebas de campo, se procedió a tomar muestras de los tanques que se encontraban en el patio de la DEPg de la FQ y que, de acuerdo a los datos que fueron proporcionados, contenían ácido crómico diluido donado por una industria cromadora de partes automotrices.

Para llevar a cabo un análisis preliminar cualitativo de estos tanques de 200L, se realizó un muestreo del contenido de los mismos. Para los tanques que contenían residuos líquidos se tomaron alícuotas con una bomba manual de polietileno y se vertieron a frascos de vidrio de boca ancha conservándose perfectamente tapados a 20°C, mientras que para los de residuos sólidos fueron extraídas manualmente con frascos de vidrio. Para la realización del muestreo se utilizó equipo de protección personal, guantes y mascarilla (la mascarilla fue muy necesaria debido a la gran cantidad de vapores tóxicos que se encontraban alrededor de los tanques).

No se pudieron muestrear todos los tanques debido a que no se contaba con un instrumento apropiado para abrirlos. Los datos de los tanques que no pudieron ser abiertos y que a continuación se detallan, fueron obtenidos al muestrear después de que el cuerpo de bomberos de la Ciudad Universitaria realizó el reenvase del contenido líquido de los tanques que contenían Cr(VI).

En el patio de la DEPg de la FQ se encontraron 25 tanques con composición diversa y en distintas condiciones. En la figura C.1 se esquematiza la metodología seguida para la realización del muestreo de estos tanques.

De los 25 tanques metálicos de 200L que se encontraban en el patio de la DEPg 2 de ellos contenían residuos sólidos. Éste sólido tenía un olor muy penetrante y era soluble en agua, por lo que se dedujo que podría ser un compuesto orgánico sólido. A esta disolución se le adicionó nitrato de plata para observar la posible presencia de Cr(VI). Como su origen era desconocido y no se encontraron trazas de Cr(VI), no se le realizaron más análisis.

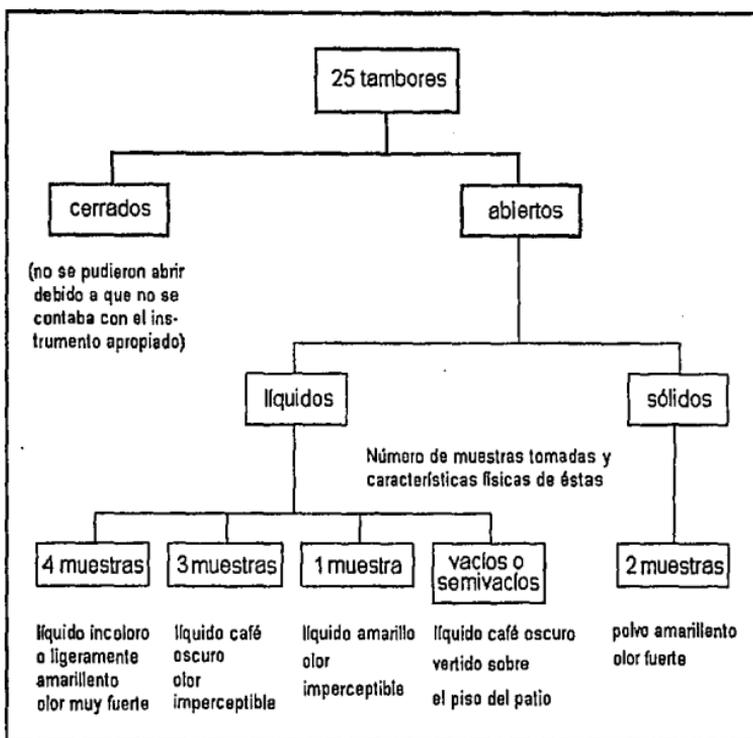


Figura C.1. Metodología de muestreo

De los 16 tanques metálicos que contenían sustancias líquidas, 6 contenían compuestos incoloros o ligeramente amarillentos de olor muy penetrante. Por el olor y el aspecto se presumió que se trataba de diversos disolventes orgánicos de origen desconocido que, al adicionarles nitrato de plata, no revelaban presencia de Cr(VI). Otros 8 tanques contenían una disolución café oscura con valores de pH ácido (que oscilaban entre 2 y 4) y que, al diluirse en agua, no presentaba elevación de temperatura (se trataba de un ácido débil). Las características de dichas muestras indicaban que podía ser ácido crómico diluido. Los últimos 2 tanques contenían un líquido amarillo con valores de pH

básico (mayores a 11) que, al agregarle un agente reductor como el FeSO_4 , precipitó un sólido verde oscuro, por lo que se consideró que se trataba de una sal de cromato.

Los 7 tanques restantes se encontraban perforados, vacíos o semivacíos y su contenido vertido sobre el piso del patio de la DEPg de la FQ (por la coloración café del líquido vertido se supuso que estos tambores contuvieron ácido crómico diluido).

El resultado de este análisis cualitativo de los tanques se ilustra en la tabla C.1.

| Num. de tanques | CONTENIDO |
|-----------------|---|
| 6 | disolventes orgánicos diversos (origen desconocido) |
| 2 | compuesto orgánico sólido (origen desconocido) |
| 10 | ácido crómico diluido y Cr(VI) en forma de cromato |
| 7 | perforados, vacíos o semivacíos (contenido vertido sobre el piso) |
| TOTAL 25 | |

Tabla C.1. Resultados cualitativos del análisis de los tanques

C.2. ANÁLISIS QUÍMICO DE LA SOLUCIÓN CROMADORA

Un proceso de reuso debe enfocarse a resolver el problema de manera homogénea, es decir, únicamente se analizarían para su posterior tratamiento los tambores que contuvieran especies de Cr(VI). Debido a que los resultados del análisis cualitativo mostraron que únicamente 10 tanques contenían estas especies, el análisis cuantitativo se realizó a los 10 tanques que contenían ácido crómico diluido y sales de cromato. El resto de ellos que, como ya se mencionó, estaban en mal estado (perforados, vacíos o semivacíos) y su contenido contaminado o vertido sobre el piso del patio, resultaron irrecuperables. La Comisión Mixta de Higiene y Seguridad de la FQ, de acuerdo a su criterio, fue la encargada del manejo y disposición de estos 7 tambores con soluciones diluidas y contaminadas de Cr(VI).

Como se dijo anteriormente, debido a las condiciones de muestreo de los 10 tanques que contenían especies de Cr(VI), únicamente a muestras de 4 de ellos se les realizaron pruebas cuantitativas. El contenido de los otros 6 tanques fue tratado sin efectuársele estas pruebas, únicamente se observó su aspecto físico para clasificarlas. Los análisis cualitativos y cuantitativos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente del Instituto de Geografía de la UNAM (ver figura A.1) y fueron los siguientes:

- análisis cualitativo de Cr(VI)
- análisis cuantitativo de Cr(VI)
- análisis cuantitativo de Cr_t
- valor de pH para saber qué especie aniónica de Cr(VI) predominaba (H₂CrO₄, HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ o Cr₂O₇²⁻)
- análisis cualitativo de contaminantes de la disolución: sulfatos (SO₄²⁻)
- análisis cuantitativo de contaminantes de la disolución: Fe_t
- análisis cuantitativo de contaminantes de la disolución: Cr³⁺
- análisis cuantitativo de Na⁺ y K⁺
- porcentaje total de sólidos.

La presencia de iones cromato se corroboró al adicionar nitrato de plata (AgNO₃), ya que se forma un precipitado rojo de cromato de plata (Ag₂CrO₄) que indica la presencia de éstos desde niveles muy bajos (vestigiales).

La cuantificación de Cr(VI) de las muestras se realizó mediante una valoración *redox* utilizando como titulante una disolución de sulfato ferroso (FeSO₄) previamente estandarizada con disolución primaria de dicromato de potasio 1.0N (ver Anexo I).

El grado de acidez de cada muestra se midió con un potenciómetro digital marca Conductronic pH20 con un electrodo Sargent-Welch S-30072-15.

La presencia de iones sulfato se determinó adicionando cloruro de bario (BaCl₂), el cual forma un precipitado blanco de sulfato de bario (BaSO₄), inclusive a muy bajas concentraciones de este anión.

Los contenidos de cromo y hierro totales se midieron en un espectrofotómetro por absorción atómica marca Varian Spectra AA-10 plus, con flama óxido nitroso-acetileno (ver Anexo II).

La presencia de iones Cr³⁺ se midió indirectamente por diferencia de la cantidad de Cr⁶⁺ a la de cromo total.

La presencia de iones potasio (K⁺) y sodio (Na⁺) se midió con un espectrofotómetro de flama o flamómetro marca Corning 400 (ver Anexo III).

Para medir el porcentaje de sólidos presentes en la disolución se llevó a sequedad cierta cantidad de muestra en una estufa eléctrica.

C.2.1. RESULTADOS CUALITATIVOS

Las pruebas cualitativas indicaron la presencia de altas concentraciones de cromo hexavalente, el cual se encontraba en medio ácido como ácido crómico (H_2CrO_4) y en medio básico como ion cromato (CrO_4^{2-}).

Asimismo se observó que únicamente existían vestigios de sulfatos, ya que no se obtuvo la formación de un precipitado blanco, sino únicamente una coloración blanquizca (producto de solubilidad: $K_{ps} = 1.07\text{E}-10$ a 25°C).

C.2.2. RESULTADOS CUANTITATIVOS

Los resultados obtenidos mediante el análisis cuantitativo realizado a las muestras tomadas se presentan en la tabla C.2.

| PARÁMETRO | MUESTRA | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| pH | 2.43 | 3.48 | 2.44 | 11.09 |
| $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ (M) | 0.4000 | 0.2100 | 0.8017 | 2.4300 |
| $[\text{CrO}_4^{2-}]$ (M) | 0.8000 | 0.4200 | 1.6034 | 1.2150 |
| $[\text{SO}_4^{2-}]$ (M) | despreciable | despreciable | despreciable | despreciable |
| % Fe total | 0.7 | 1.4 | 1.96 | - |
| $[\text{Cr}^{3+}]$ (M) | 0.21 | 0.38 | 0.20 | - |
| $[\text{K}^+]$ (ppm) | <6 | <6 | <6 | - |
| $[\text{Na}^+]$ (ppm) | >12 | >12 | >12 | - |
| % sólidos | 10.13 | 6.18 | 21.64 | 6.20 |

Tabla C.2. Resultados cuantitativos del análisis de los tanques

Considerando que la concentración promedio de la disolución en los tambores era de 0.8M como cromato se tiene que, de acuerdo con este análisis cuantitativo, los tanques contenían aproximadamente 40 gramos por litro de Cr(VI) reaprovechable. Si este Cr(VI) se recuperaba en forma de dicromato de sodio (101g/L) se podrían generar alrededor de 161 kg de ésta sal a partir de los 8 tambores existentes con contenido de ácido crómico.

Como ya se mencionó con anterioridad, las especies de Cr(VI) dependen del valor del pH del medio. Debido a que la sal de Cr(VI) más utilizada en los laboratorios es la de dicromato, lo primero que se pensó fue producir la sal de

dicromato de sodio con el Cr(VI) reaprovechable. Entonces, si se disminuía la acidez de la solución de ácido crómico hasta un valor de pH de 4 con hidróxido de sodio, el Cr(VI) formaría la especie dicromato, pudiéndose generar dicromato de sodio grado industrial para ser usado como reactivo en los laboratorios de la FQ. Sin embargo, a pesar de que el hidróxido de sodio es más económico que el de potasio y, debido a que las sales de sodio (tanto el cromato como el dicromato) son higroscópicas y las de potasio no, se prefirió utilizar el hidróxido de potasio para la recuperación de Cr(VI), evitando así, problemas en el manejo del producto final.

C.2.3. VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Posteriormente, se realizó la valoración ácido-base de una de las muestras para comparar la curva de titulación obtenida con una trazada teóricamente bajo las mismas condiciones. Asimismo, esta valoración fue realizada para observar como se comportaría la disolución problema a los cambios en los valores de pH para lograr la especie de Cr(VI) deseada.

Para realizar dicha valoración se tomó una muestra cuya concentración de Cr(VI) ya había sido determinada y se tituló con disolución de hidróxido de sodio 0.1N.

La curva teórica se trazó mediante la ecuación de electroneutralidad de las especies presentes durante la titulación de un ácido diprótico por una base:

$$V_B = \frac{V_A \left[\frac{C_A (2 + 10^{(pK_1 - pH)})}{(10^{(pK_1 + pK_2 - 2pH)} + 10^{(pK_1 - pH)} + 1)} + 10^{(pH - pK_w)} - 10^{-pH} \right]}{C_B - 10^{(pH - pK_w)} + 10^{-pH}}$$

donde: V_B = volumen de la base en mL

V_A = volumen del ácido en mL

C_B = concentración de la base en M

C_A = concentración del ácido en M

pK_1 = $-\log(\text{constante de la primera disociación del ácido})$

pK_2 = $-\log(\text{constante de la segunda disociación del ácido})$

pK_w = $-\log(\text{constante de disociación del agua})$

pH = $-\log(\text{concentración de iones } H^+)$

La curva experimental de valoración corresponde a la muestra 3. El valor de pH inicial fue de 3.4 (no coincide con el reportado en la tabla C.2 de 2.44 debido a que la muestra se diluyó 1 en 10). Tomando en cuenta los valores de $pK_1=0.75$ y $pK_2=6.5$ del ácido crómico, el valor de pH inicial y la forma de la curva, se puede

concluir que el Cr(VI) se encuentra en su totalidad como la especie aniónica cromato ácido (HCrO_4^-). Esta curva experimental se muestra en la figura C.2.

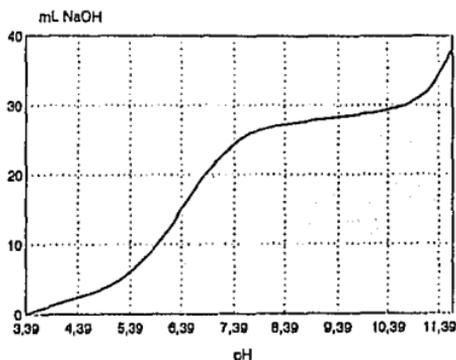


Figura C.2. Curva de titulación experimental

Para el trazo de la curva de titulación teórica se considera que la concentración de ácido crómico (C_A) es igual a la concentración de cromato que contiene la muestra, esto es, 1.6034M. El valor de pH de esta solución, que sería el inicial de la curva de titulación teórica, es de 2.5. Este valor indica, como en el caso experimental, que el Cr(VI) se encuentra en su totalidad como la especie aniónica cromato ácido. La curva teórica se muestra en la figura C.3.

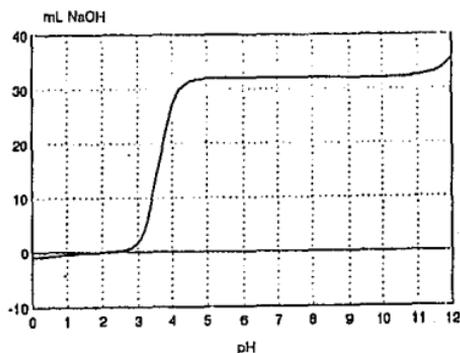


Figura C.3. Curva de titulación teórica

De hecho, la zona de predominancia del H_2CrO_4 y el primer punto de equivalencia no se logran ver en ninguna de las dos curvas, ya que el $\text{p}K_1$ es de un ácido de fuerza considerable. Si se compara en ambas gráficas la zona de amortiguamiento, se observará que la curva experimental presenta un menor poder amortiguador que la curva teórica. Esto se debe a que en la curva teórica se está manejando una condición de idealidad en la cual la fuerza iónica no se toma en cuenta. Por el contrario, en la curva experimental hay presencia de otras especies en solución que modifican la fuerza iónica alejándose así, el sistema de un comportamiento ideal.

El punto de equivalencia en la curva teórica se presenta justo en el momento de haber agregado 32 mL de hidróxido, en cambio, en la experimental, el punto de equivalencia se presenta a los 28 mL del mismo titulante. Esta diferencia de 4 mL se debe a que el punto pH inicial es diferente en ambos casos. El salto en el valor de pH en el punto de equivalencia correspondiente a la curva teórica es mucho mayor ($4.5 < \text{pH} < 12$) al salto en la curva experimental ($7.5 < \text{pH} < 11$). Este comportamiento se debe a que, como se mencionó anteriormente, la zona amortiguada de la curva teórica mantiene un valor de pH casi constante, mientras que en la curva experimental la misma zona se ve afectada por la presencia de otras especies que modifican la fuerza iónica de la solución.

Durante la titulación ácido-base de la muestra de ácido crómico se observó que a un valor de pH alcalino comenzaban a precipitar ciertos compuestos de color café verdoso, los cuales se pensó que eran producto de la reducción del Cr(VI) a Cr(III) y de la oxidación del hierro a Fe(II) y Fe(III).

C.2.4. ANÁLISIS DEL PRECIPITADO DE IMPUREZAS

Tomando en cuenta que los tanques contenían al ácido crómico estaban hechos de hierro y que, de acuerdo a los potenciales redox de los sistemas Fe(II)/Fe^0 (-0.440), Fe(III)/Fe(II) (0.771) y Cr(VI)/Cr(III) (1.330), es factible la reducción de Cr(VI) a Cr(III) y la oxidación de Fe^0 a Fe(II) y, posteriormente, a Fe(III). Por ello se consideró que los residuos de ácido crómico estaban contaminados con cationes de hierro oxidado y cromo reducido, que son solubles en medio ácido, pero forman hidróxidos u oxo-hidróxidos insolubles a valores de pH altos. Los potenciales de óxido-reducción se ejemplifican en la figura C.4.

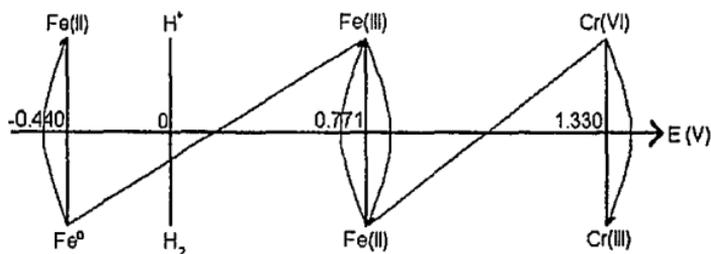
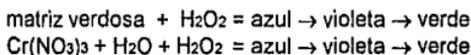


Figura C.4. Potenciales de óxido-reducción

Para corroborar que este sólido verdoso fuera cromo reducido, se agregó agua oxigenada o peróxido de hidrógeno (H_2O_2) observándose que la solución se tornaba azul, posteriormente violeta y, por último, se volvía a tornar verdosa. Este mismo experimento se repitió con nitrato cromoso observándose el mismo cambio de coloración, lo cual indicaba que, en efecto, el precipitado verdoso era principalmente de Cr(III) :



La reacción que se efectuó era la formación de un aducto de peróxido de cromo de color azul oscuro, que no persiste mucho tiempo y que se descompone dando acuociones de Cr(III) de color verde oscuro (Colton y Wilkinson, 1986).

Asimismo, revisando en la literatura se encontró que los hidróxidos de Cr(III) y de Fe(III) comienzan a precipitar desde valores de pH débilmente ácidos y la precipitación total se puede lograr a un valor de pH neutro. En la tabla C.3 se presenta una relación de los valores de pH con las concentraciones de Cr^{3+} y Fe^{3+} en solución obtenidas por medio del producto de solubilidad (K_{ps}) de los hidróxidos de ambos cationes.

| pH | $[\text{Cr}^{3+}]$ | $[\text{Fe}^{3+}]$ |
|----|--------------------|--------------------|
| 4 | 6E-01 | 4.5E-07 |
| 5 | 6E-04 | 4.5E-10 |
| 6 | 6E-07 | 4.5E-13 |
| 7 | 6E-10 | 4.5E-16 |
| 8 | 6E-13 | 4.5E-19 |
| 9 | 6E-16 | 4.5E-22 |
| 10 | 6E-19 | 4.5E-25 |

Tabla C.3. Solubilidad de los hidróxidos con respecto al pH

Se puede observar que a un valor de pH de 6 las concentraciones en solución de Cr^{3+} y de Fe^{3+} son despreciables y que, prácticamente, el 100% de ambos hidróxidos ha sido precipitado. Sin embargo, en la práctica, estas muestras siguieron precipitando hidróxidos hasta un valor de pH de 9, por lo que se fijó este valor como el óptimo para eliminar los contaminantes de Cr^{3+} e hierro de la solución de cromato. La razón por la cual es conveniente no llegar a valores de pH mayores a 9, demasiado alcalinos, es que el Cr^{3+} es anfótero y se hidroliza formando complejos solubles con los iones OH^- , tornándose nuevamente verdosa la solución. Esto ocasionaría que la disolución se volviera a contaminar.

Resumiendo, las impurezas de Cr(III) y Fe(III) serían eliminadas por precipitación básica a un valor de pH de 9, teniéndose al Cr(VI) como la especie cromato (CrO_4^{2-})

Por ello, a pesar de que el dicromato es la forma más utilizada del Cr(VI) , la presencia de estos precipitados hizo imposible la recuperación de Cr(VI) en forma de dicromato, ya que, a un valor de pH de 6 (valor más alto en el cual se tiene la especie aniónica $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) no se pudieron eliminar todos los contaminantes de la disolución.

C.3. DESARROLLO DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN

Una vez conocidas las características físicas y químicas de la disolución a tratar, se desarrolló un proceso mediante el cual se pudiera recuperar el Cr(VI) en forma de cromato. Esta recuperación, como ya se mencionó, se basa en la separación de las impurezas de Cr(III) e hierro en forma de hidróxidos insolubles obteniendo una disolución rica en Cr(VI) en forma de la sal de cromato de potasio. Para llevar a cabo esta separación era necesario realizar varias operaciones unitarias (ver figura C.5).

- Alcalinización de la disolución de ácido crómico hasta un valor de pH de 9
- Filtración de dicha disolución para separar las impurezas como sólidos precipitados de la disolución de cromato
- Deshidratación de la disolución de cromato para obtener un producto sólido de fácil manejo
- Calentamiento del sólido residual que contiene las impurezas para formar óxidos más estables a una temperatura de 1200°C .

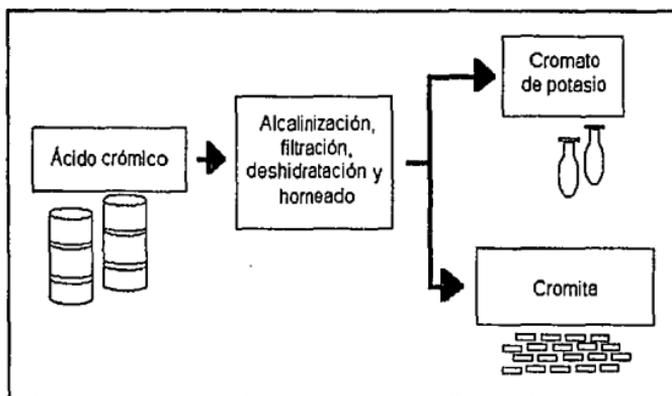


Figura C.5. Esquema general del proceso de recuperación

C.3.1. MATERIALES Y EQUIPO

Debido a que la cantidad de disolución de ácido crómico que debía procesarse era de más de 1000L, el proceso desarrollado se adecuó a la infraestructura existente en el Laboratorio de Ingeniería Química (LIQ) de la FQ de la UNAM. El tiempo efectivo de trabajo con el que se disponía no permitió realizar este proyecto en un laboratorio de análisis químicos tradicional.

Los equipos de operaciones unitarias en las instalaciones del LIQ de la FQ fueron parcialmente adaptados para la realización de las etapas requeridas. La única operación que no se realizó en el LIQ, fue el horneado del sólido residual, que se llevó a cabo en un horno ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM (ver figura A.1).

C.3.1.1. REACTIVOS

Los reactivos empleados en el proceso fueron los siguientes:

- solución de ácido crómico (residuo peligroso)
- hidróxido de potasio en escamas grado industrial

C.3.1.2. EQUIPO

Los equipos de operaciones unitarias utilizados para la recuperación del Cr(VI) fueron los siguientes:

tanque de acero inoxidable enchaquetado con agitación (RCTA, reactor continuo de tanque agitado, de acuerdo con la nomenclatura cinético-catalítica) de 150L
filtro prensa con 7 placas y 6 marcos de acero al carbón
horno secador al vacío de 5 charolas de acero al carbón
bombas centrífugas de 1/2, 3/4 y 1 HP de PVC hidráulico y acero al carbón con succión y descarga en distintos diámetros
horno para cerámica (Instituto de Investigaciones en Materiales)

todos ellos ubicados en el LIQ y usados para la realización de prácticas en los cursos de la licenciatura en ingeniería química.

C.3.1.3. MATERIAL

Para la realización del proceso desarrollado fue necesario comprar accesorios que hicieran posible su ejecución. El material adicional adquirido para este proyecto fue:

10 tambores de polietileno de alta densidad con capacidad de 200L
5 tambores de polietileno con capacidad de 60L
2 tambores de hierro abiertos con tapa con capacidad de 200L
5 tramos de tubería de PVC hidráulico de 6m de longitud con diámetro exterior de 5cm (2 pulgadas)
3 uniones de tubo de PVC hidráulico de 5cm (2 pulgadas) de diámetro interior
2 codos de tubo de PVC hidráulico de 5cm (2 pulgadas) de diámetro interior
pegamento para PVC hidráulico
2 m de manguera industrial de 5cm (2 pulgadas) de diámetro interior
6 charolas de acero inoxidable de 25 por 40cm
5m de manguera de 1.25cm (1/2 pulgada) de diámetro interior
abrazaderas de distintos diámetros.

C.3.1.4. SERVICIOS

Los servicios requeridos para el desarrollo de este proyecto fueron:

agua para limpieza final del área de trabajo
aire comprimido para la operación del filtro
electricidad (110 y 220V)
vacío para la operación del secador
vapor de baja presión para calentamiento

los cuales estaban disponibles en el LIQ.

C.3.2. PROCESO DE RECUPERACIÓN REALIZADO

Para llevar a cabo la separación de las impurezas y la obtención de un producto de Cr(VI) reutilizable, se realizaron las operaciones siguientes:

1. **Alimentar el reactor de tanque agitado de acero inoxidable con la disolución de ácido crómico diluido contaminada.** Esta alimentación se realizó con ayuda de una bomba centrífuga de 1/2 HP (a la cual se le adaptó la manguera de 1.25cm de diámetro interior), debido a que el reborde superior del tanque se encuentra a más de 1.5m sobre el nivel del piso.
2. **Agitar constantemente agregando potasa (KOH) en escamas hasta un valor de pH de 10.** En la práctica a nivel de planta piloto, al adicionar la potasa, no se logró obtener el valor de pH de 9, sino que éste aumentaba hasta 10. Cabe mencionar que después de aproximadamente 24 horas de que la disolución ya había sido filtrada, el valor del pH de la solución era de 9. La adición de la potasa en escamas se realizó para evitar un incremento en la cantidad de agua, evitando así gastos innecesarios de energía al evaporar esta agua. Al realizar la alcalinización se debe tener mucho cuidado ya que el hidróxido es sumamente corrosivo al contacto con la piel y por inhalación, por lo que deben utilizarse **obligatoriamente** mascarilla y guantes, así como un traje o bata que proteja el cuerpo de posibles quemaduras.
3. **Dejar precipitar el sólido con las impurezas color verde oscuro que contiene los hidróxidos y oxo-hidroxos de cromo e hierro.** La precipitación de éstos es prácticamente instantánea, por lo que el tiempo de retención en el tanque puede despreciarse. El tiempo que le toma a la disolución llegar a la entrada del filtro es suficiente para lograr la máxima precipitación.

- 4. Filtrar la mezcla anterior con el filtro-prensa para separar la disolución amarilla de cromato de potasio de las impurezas. El filtrado de la mezcla es la operación unitaria más importante de este proceso, debido a que en ella se realiza la separación de los contaminantes de la disolución de Cr(VI). Para realizar esta operación de una manera eficiente es conveniente filtrar la disolución con una porción considerable de sólido (torta) dentro de los marcos del filtro. Esto se logra filtrando varias veces la misma disolución de cromato de potasio antes de remover el sólido acumulado en los marcos del mismo.**
- 5. Realimentar al tanque enchaquetado con agitación la disolución de cromato. Esta operación se realiza una vez que todo el cromato de potasio ha sido filtrado, ya que se tenía conectado el tanque agitado con el filtro prensa con la tubería de PVC hidráulico, logrando un proceso semicontinuo (pero no totalmente, ya que la alimentación al filtro era "batch" o por lotes).**
- 6. Concentrar la disolución por calentamiento con vapor de baja presión (de 0.3 kgf/cm² a 0.7 kgf/cm²) para lograr la cristalización del cromato de potasio. La evaporación del agua se incrementa al tener encendido el agitador del tanque.**
- 7. Remover los cristales de cromato de las paredes del tanque y colocarlos en charolas de acero inoxidable. Al realizar esta operación es conveniente utilizar mascarilla, pues, como el sólido se encuentra caliente, pueden desprenderse vapores.**
- 8. Introducir las charolas con los cristales húmedos a un horno secador al vacío para obtener, como producto final, cristales de cromato de potasio con una pureza mínima del 95%. Es conveniente no llenar demasiado las charolas con sólido para que el tiempo de secado se reduzca al mínimo posible.**
- 9. Envasar los cristales en frascos de vidrio para ser llevados al almacén de la Facultad de Química. Al realizar el envasado de la sal de potasio debe utilizarse obligatoriamente mascarilla debido al desprendimiento de polvos de cromato, que son sumamente tóxicos por inhalación. Es conveniente realizar el envasado en frascos ámbar o, en su defecto, cubrir con papel aluminio los frascos transparentes para disminuir el efecto de la luz sobre el cromato.**
- 10. Calentar el sólido recuperado del filtro en un horno a 1000°C durante 3-4 horas para transformarlo a óxidos diversos y espinelas (cromita) de color negro. Al llevar a cabo una oxidación a temperaturas tan elevadas es indispensable tomar medidas de precaución muy estrictas. Al abrir el horno deben portarse careta y guantes térmicos de asbesto. Es**

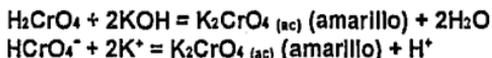
recomendable dejar enfriar el horno hasta una temperatura de 300°C o menor antes de remover los óxidos formados si se cuenta con el tiempo necesario para este enfriamiento (20 horas aproximadamente). A temperaturas inferiores a los 600°C es posible abrir el horno sin tener serios problemas de seguridad, pero se deben tomar precauciones para evitar quemaduras.

11. Disponer del sólido ya horneado de acuerdo al uso que se le vaya a dar.

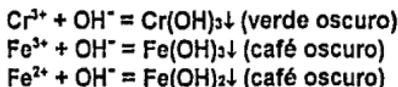
Este proceso se ejemplifica en la figura C.6.

C.3.3. DESCRIPCIÓN QUÍMICA DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN

A la solución ácida de ácido crómico diluido se le agregó potasa en escamas para aumentar el valor del pH hasta 10 y formar la sal de cromato de potasio en solución (a valores de pH mayores de 6, el Cr(VI) forma el ion cromato; ver sección B.1.2):



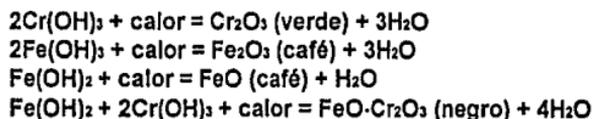
Este aumento en el valor de pH ocasiona que las impurezas de Cr(III) e hierro precipiten en forma de hidróxidos. La solución en el equilibrio presenta un valor de pH de 9, por lo que, como ya se comentó, el cromo trivalente no forma aniones solubles (CrO_2^-):



Posteriormente, se realiza una separación física por filtración de la disolución de cromato, quedando como remanente en los marcos y telas el material sólido precipitado.

La disolución se deshidrata a sequedad para obtener cristales de cromato de potasio con pureza mínima del 95%.

El sólido residual separado de los marcos y telas se pone en los tambores de hierro para, posteriormente, ser oxidado. En el proceso de calentamiento a 1000°C se realiza la descomposición por calor de los hidróxidos a óxidos, compuestos sólidos más estables y no tóxicos en forma de minerales de cromita de color negro:



Este sólido puede llevar vestigios de cromato, por lo que antes de fabricar los tabiques, resulta necesario moler el material y lavarlo, adicionando la solución que contiene los cromatos al RCTA para recuperar el Cr(VI).

Estos sólidos, aún en conjunción, son muy estables químicamente. Para digerirlos (solubilizarlos) se requieren ataques ácidos o fusiones alcalinas y sus puntos de fusión son muy elevados, por ejemplo, el FeO presenta un punto de fusión de 1369°C, el Fe₂O₃ de 1565°C y el Cr₂O₃ de 2266°C.

En la sección C.1. se mencionó que 8 tanques contenían ácido crómico diluido y 2 contenían cromato. Después del reenvase de las disoluciones realizada por el cuerpo de bomberos de la Ciudad Universitaria y antes de que los tanques fueran transportados al LIQ de la FQ, los miembros de la Comisión Mixta de Higiene y Seguridad de la FQ tomaron 3 de ellos. De los tanques que contenían ácido crómico diluido, al analizarlos para su posterior tratamiento, en algunos de ellos aumentó el valor del pH, por lo que se presupone les fue adicionado hidróxido de sodio, cambiando su contenido a cromato de sodio (después de realizados los análisis cualitativos previos). Por ello, únicamente se procesaron 4 tanques de 200L (800L) con ácido crómico diluido y 3 tanques de 200L (600L) con cromato de sodio, lo cual da un total de **7 tanques (1400L) con Cr(VI) recuperable**. En consecuencia, de los residuos tratados, la recuperación del Cr(VI) fue realizada obteniéndose dos tipos de productos: **cromato de sodio y cromato de potasio**. A pesar de que se quiso evitar al máximo la obtención de sales de sodio, debido a la composición de tres de los tambores, fue imposible producir únicamente sales de potasio.

En los cálculos teóricos realizados en la sección C.2 se consideró que la concentración promedio de la disolución en los tanques era de 0.8M como cromato recuperable. Por ello, se esperaba que de los cuatro tambores con ácido crómico, se obtengan 124kg de cromato de potasio y, de los tres restantes, 78kg de cromato de sodio. Esto da un total aproximado de 202kg de sales de cromato como Cr(VI) recuperado.

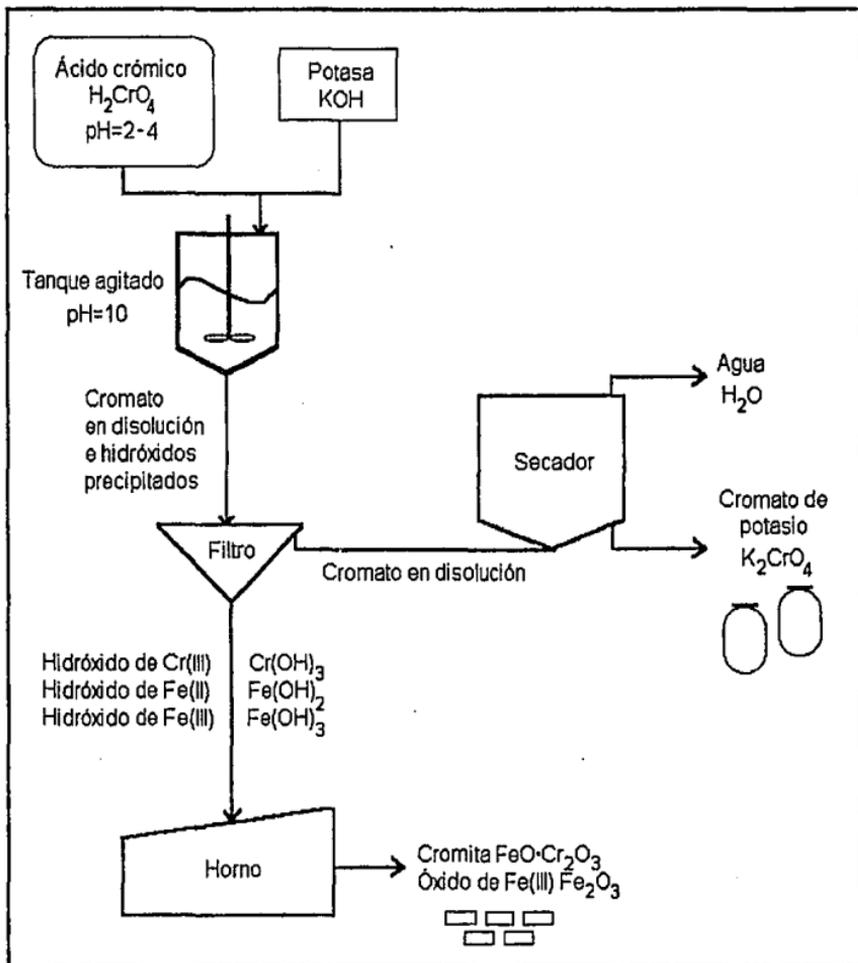


Figura C.6. Diagrama de flujo del proceso

C.4. ANÁLISIS QUÍMICOS DE LOS PRODUCTOS

Para obtener la pureza de los productos del proceso desarrollado se les realizaron pruebas semejantes a las expuestas en la sección C.2.

C.4.1. CROMATOS

La pureza de estos productos se definió como el cociente de las concentraciones de Cr(VI)/Cr total. También fueron utilizados otros parámetros para observar la pureza de éstos; se determinó la relación K-Na, el contenido de Fe total y el punto de fusión del sólido mediante un análisis térmico diferencial (ver Anexo IV). Para realizar estas mediciones se tomó una muestra de sólido, la cual se solubilizó en agua hasta lograr la disolución total. Los resultados se ilustran en la tabla D.1.

| | Na ₂ CrO ₄ | K ₂ CrO ₄ |
|---|----------------------------------|---------------------------------|
| PARÁMETRO | | |
| g de muestra | 1.00150 | 1.00100 |
| ml muestra | 250 | 250 |
| pH | 11.20 | 9.12 |
| [Cr ₂ O ₇ ²⁻] (M) | 0.0084 | 0.0102 |
| [CrO ₄ ²⁻] (M) | 0.0042 | 0.0051 |
| [Cr ⁶⁺] (ppm) | 875 | 1061 |
| [Cr] (ppm) | 1000 | 1117 |
| [K ⁺] (ppm) | 320 | 940 |
| [Na ⁺] (ppm) | 560 | 102 |
| [Fe] (ppm) | 0 | 0 |
| p.f. grado qp (°C) | 780 | 980 |
| pureza | 0.8750 | 0.9499 |
| p.f. (°C) | 841.52 | 940.18 |

Tabla D.1. Resultados del análisis del producto de cromato

Asimismo, se realizó un análisis por difracción de rayos X de los dos productos de cromato. Mediante este análisis se pudo observar que ambos cromatos estaban constituidos principalmente por esta sal. Únicamente existieron dos picos en la gráfica del cromato de potasio que no pudieron ser asociados a ningún compuesto. Debido a que este análisis fue proporcionado verbalmente por el Dr. Rufino Lozano del Instituto de Geología, no se anexa el reporte de dicha difracción.

C.4.2. ÓXIDOS

El sólido residual, debido a las condiciones de filtrado, mostraba una gran cantidad de cromato adsorbido sobre su superficie. Para determinar esta cantidad se realizó una extracción sucesiva con 5 volúmenes de 50 mL cada uno de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) en intervalos de 20 a 30 minutos. Los extractos obtenidos se llevaron a un volumen de 500 mL con agua destilada para realizarles varias pruebas y determinar su composición. El sólido residual conteniendo los óxidos fue secado y pesado para su posterior análisis. Los resultados de esta extracción se ilustran en la tabla D.2, en la cual los porcentajes en peso fueron tomados con respecto a la muestra sólida.

| PARÁMETRO | |
|------------------------------------|--------|
| g de muestra | 10 |
| mL. totales | 500 |
| pH | 7.23 |
| $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ (M) | 0.0235 |
| $[\text{CrO}_4^{2-}]$ (M) | 0.0117 |
| $[\text{Cr}^{6+}]$ (ppm) | 1500 |
| $[\text{K}^+]$ (ppm) | 1500 |
| $[\text{Na}^+]$ (ppm) | 280 |
| %p Fe total | 0 |
| %p CrO_4^{2-} | 19.50 |
| %p óxidos | 71.35 |
| %p Na^+ | 1.40 |
| %p K^+ | 7.50 |
| % desconocidos | 0.25 |

Tabla D.2. Resultados del análisis del producto sólido conteniendo las impurezas

También se realizó una digestión ácida con ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido perclórico durante 40 horas para observar si era posible solubilizar la muestra del sólido residual conteniendo los óxidos. Después de realizada esta digestión, la muestra se disolvió completamente, lo cual indica que no se trata de un mineral de cromita, sino que el sólido residual está formado principalmente por óxidos. Para determinar el tipo de mineral que la constituye, es necesario realizar un análisis por difracción de rayos X.

C.5. ANÁLISIS ECONÓMICOS

Para analizar la viabilidad económica del proceso se consideró que los residuos peligrosos, en vez de estabilizarse, fueran enviados al confinamiento controlado en operación más cercano a la Ciudad de México (Mina, Nuevo León). También se tomó en cuenta que el desarrollo de un proceso como el aquí expuesto únicamente requiere de una inversión fija determinada. Esta viabilidad económica se determinó de acuerdo al valor de la tasa interna de retorno del proceso.

Los costos por confinamiento de desechos de cromo hexavalente de la empresa RIMSA (Residos Industriales Multiquim, S.A.), incluyendo los costos por transportación de la Ciudad de México a Mina, N.L., son de N\$350.00 por tambor de 200L de residuos.

Para calcular la tasa interna de retorno (TIR) del proceso se usaron los métodos simplificados propuestos por Peters y Timmerhaus (1980) y se verificó si el valor obtenido se encontraba en el intervalo aceptado para procesos de la industria química, que es de aproximadamente 1 (con valores que oscilan desde 0.1 hasta 5.0, dependiendo del giro industrial).

La TIR se define como sigue:

$$TIR = \frac{\text{Ventas anuales brutas}}{\text{Inversión fija de capital}}$$

donde el producto de la tasa anual de producción y el precio promedio de venta da la cifra de ventas anuales brutas. Esta evaluación da solamente una estimación de órdenes de magnitud (con una exactitud de más o menos 30%).

La inversión fija de capital para un proceso químico puede calcularse estimando los costos directos e indirectos con base en el costo del equipo requerido y su instalación y, como función de ese costo, los gastos de instrumentación y controles (instalados), de tuberías (instalados), de electricidad (accesorios instalados), de preparación del sitio (local y terrenos), etc (ver tabla D.4).

El costo del equipo adquirido se obtuvo como sigue:

| EQUIPO | Costo (N\$) |
|--|---------------|
| 1. Tanque de acero inoxidable T-304 enchaquetado agitado de 150L | 3,800 |
| 2. Filtro prensa con 7 placas y 6 marcos de acero inoxidable T-304 | 25,000 |
| 3. Horno secador al vacío de 5 charolas | 12,000 |
| 4. Bombas centrífugas de 1/2, 3/4 y 1 HP | 1,600 |
| TOTAL | 42,400 |

Estos datos fueron obtenidos con una cotización realizada en septiembre de 1993 por industrias que fabrican este tipo de equipos y, con este total, se calculó la inversión fija de capital (ver tabla D.4).

| COMPONENTES | % del total considerando el equipo adquirido | Costo (N\$) | % del costo total |
|--------------------------|--|----------------|-------------------|
| Equipo adquirido | 25 | 42,400 | 22.9 |
| Instalación equipo | 9 | 15,264 | 8.4 |
| Instrumentación | 7 | 11,872 | 6.4 |
| Tuberías | 8 | 13,568 | 7.3 |
| Electricidad | 5 | 8,480 | 4.6 |
| Edificios | 5 | 8,480 | 4.6 |
| Arreglos a terrenos | 2 | 3,392 | 1.8 |
| Servicios | 15 | 25,440 | 13.8 |
| Terreno | 1 | 1,696 | 0.9 |
| Supervisión e ingeniería | 10 | 16,960 | 9.2 |
| Gastos de construcción | 12 | 20,352 | 11.0 |
| Contratistas | 2 | 3,392 | 1.8 |
| Contingencias | 8 | 13,568 | 7.3 |
| TOTAL | | 184,864 | 100 |

Tabla D.4. Estimación de la inversión fija de capital

Las ventas brutas anuales se estiman, considerando que el precio por kilogramo de cromato en promedio es de N\$5.00 por kg, como sigue:

$$5.00 \text{ N\$/kg} (43.195 \text{ kg de cromato de sodio} + 57.360 \text{ kg de cromato de potasio}) \\ = \text{N\$ } 502.78$$

adicionando los costos que hubiera tenido que pagar la Facultad de Química por el transporte y disposición de estos 1,400 L de sustancias peligrosas:

$$\text{N\$ } 350/200 \text{ L} \times 1,400 \text{ L} = \text{N\$ } 2\,450.00$$

y con este valor, que de cualquier forma hubiera tenido que gastarse, sumado a las ganancias obtenidas, da la tasa interna de retorno, TIR, siguiente:

$$\text{TIR} = 2952.78 / 184,864 = 0.02$$

valor que, aunque es un poco bajo para una industria productiva de la rama química, considerando que es un proceso depurativo en el que en ocasiones se alcanzan TIR's de solamente 0.05, puede decirse que es competitivo.

En el Anexo V se presenta una propuesta técnico-económica para considerar el tratamiento de disoluciones que contengan cromo hexavalente (en forma de ácido crómico) y la subsecuente recuperación de este anión (en forma de cromato). Resulta interesante observar que es un proyecto rentable, como se obtuvo con este pequeño proyecto.

D. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como resultado del proceso anteriormente descrito, los residuos líquidos altamente corrosivos y tóxicos fueron transformados en cromato de potasio, cromato de sodio y un sólido residual inerte estable de mineral de cromita que contiene principalmente hierro y cromo trivalente.

D.1. PRODUCCIÓN DE CROMATOS Y ÓXIDOS

Del procesamiento de los 7 tanques que contenían Cr(VI) recuperable se obtuvieron:

43.195 kg de cromato de sodio,
57.360 kg de cromato de potasio y
48 kg de óxidos, a partir de 135 kg de hidróxidos.

El rendimiento del proceso, con base en el cromato y con respecto a los cálculos preliminares realizados para los contenedores originales, fue de un 50% ($100.555/202$). Aún considerando que el "desperdicio" de la operación por lotes hubiera sido de un 20% (el cual es un porcentaje mucho más elevado de los observados en la práctica), el rendimiento únicamente aumenta a un 60% ($100.555 \times 1.2 / 202$), que sigue siendo muy bajo.

Posiblemente, los resultados aparentemente tan bajos en el rendimiento pueden deberse a que las concentraciones determinadas en los análisis realizados en las muestras tomadas al inicio, pudieran haber sido considerablemente mayores que las del resto de los tambores que se encontraban en el patio de la DEPg de la FQ, pues el proceso no genera ningún tipo de desecho donde pudiera haberse perdido producto.

D.1.1.PUREZA DE LOS PRODUCTOS

Una pureza del 95% (Cr(VI)/Cr total) indica que el cromato obtenido por este proceso es de un grado industrial con menor porcentaje que el comercial (menos del 99%), por lo que se le asignó, conservadoramente, un precio aproximado a la venta de N\$5.00 por kg. El precio varía dependiendo de la pureza del producto y del tipo de sal de que se trate (la de potasio es un poco más cara que la de sodio). Por ejemplo, las sales de cromato de potasio de grado industrial al 99% se comercializan a N\$21.64 por kilogramo (ver Apéndice V.F.).

La baja pureza obtenida en los cristales de los cromatos mediante este proceso puede ser debida a que, en el filtro empleado, no se tiene una operación óptima para la eliminación de los hidróxidos, lo cual ocasionó que hubiera cromo trivalente remanente en el producto final.

Existen varios componentes en los cromatos que no están definidos, por ello, es necesario realizarles pruebas analíticas más detalladas y, así, lograr identificar qué otros contaminantes existen aún en el producto. Estas impurezas no afectan el carácter oxidante del Cr(VI), por lo que puede ser empleado, como se dijo con anterioridad, como reactivo químico.

El contenido del sólido residual fue principalmente de Cr_2O_3 y de óxidos de hierro, aunque no se logró formar como mineral de cromita, sino como una mezcla de estos óxidos. Para haber obtenido este mineral hubiera sido necesario realizar la oxidación a presiones relativamente altas (2-5atm).

Aun cuando se esperaba que los vestigios de Cr(VI) se redujeran a Cr(III), una operación a temperaturas menores a 1200°C y a presión atmosférica impidió que sucediera esta reducción.

D.2. VIABILIDAD DEL PROCESO DESARROLLADO

D.2.1.ASPECTOS TÉCNICOS

Con objeto de evaluar cualquier sistema propuesto, como el que fuera desarrollado en este proyecto, generalmente se toma en cuenta la disponibilidad de infraestructura (ver tabla D.3).

| | NIVEL DE LABORATORIO | NIVEL DE PLANTA PILOTO | NIVEL INDUSTRIAL |
|---------------------------|----------------------|----------------------------|------------------|
| Instalaciones | disponibles | adaptar y/o construir | construir |
| Viabilidad económica | generalmente no | generalmente sí | sí |
| Dificultad | no existe | problemas por escalamiento | no existe |
| Estudio de caso: solución | resuelto | resuelto | resuelto |

Tabla D.3. Viabilidad y aplicación del proceso

En este caso se tenían disponibles, tanto facilidades a escala de laboratorio como de planta piloto. Por ello, fue posible realizar la estabilización de estas sustancias peligrosas pudiéndose obtener, incluso, información sobre la posible viabilidad económica del proceso propuesto.

D.2.2. ASPECTOS ECONÓMICOS

Mediante la realización de un análisis económico del proceso se obtuvo un valor de la tasa interna de retorno de 0.02, valor que, aunque un poco bajo para una industria de la rama química, considerando que es un proceso depurativo, puede decirse que es viable.

D.2.3. ASPECTOS AMBIENTALES

En el proceso desarrollado no se generan efluentes, por lo que conforma un proceso de recuperación "limpio". No obstante, en la práctica y debido a la falta de infraestructura adecuada, se presentaron ciertos problemas en la realización del mismo.

1. El control del manejo de las sustancias tóxicas no se considera eficiente, ya que no se recibió para su tratamiento el volumen total de residuos peligrosos con alto contenido de cromo hexavalente depositado en el patio de la DEPq de la FQ de la UNAM.
2. Debido a que el actual sistema administrativo no tiene contemplado este tipo de actividades (recuperación de residuos) dentro de las instalaciones de docencia de la UNAM, una primera parte de las operaciones a nivel de planta piloto se tuvieron que realizar "manualmente". Como consecuencia, una pequeña parte del material peligroso cayó al suelo y fue enviado al drenaje de la Ciudad Universitaria.

3. El haber tenido que realizar dos pasos en el secado para la obtención del producto de cromato en lugar de utilizar un secador por aspersión más eficiente que el existente, ocasionó que existieran pérdidas de material peligroso en el vapor (vestigios) y durante el manejo de las charolas (ver punto 8 de la sección C.3.1). Además, no se contó con un captador de vapores que asegurara una atmósfera limpia.
4. El horno utilizado no estaba diseñado para la fabricación de tabiques, por lo que no contaba con inyección de aire, la presión de operación era la atmosférica y la temperatura de operación fue 200°C menor a la propuesta en el proceso de recuperación. Esto ocasionó que el producto sólido presentara una composición diferente a la esperada y que tuviera que recomendarse un tratamiento posterior (ver sección C.4.2.) y que la combustión del material orgánico no oxidado fuera incompleta (madera, ramas, hojas, plásticos, etc, presentes en los tambores).

E. CONCLUSIONES

E.1. USOS DE LOS PRODUCTOS

Los productos obtenidos a partir del tratamiento y estabilización de un residuo peligroso mediante la realización de un proceso "limpio", serán reutilizados.

Los cromatos de potasio y de sodio, con un 95% de pureza, serán empleados en los laboratorios de la FQ como reactivos para la producción de mezcla crómica debido a su fuerte poder oxidante. La mezcla crómica es utilizada en éstos para la limpieza del material y equipo de vidrio. La utilización de un producto de grado industrial como sustitución de un reactivo analítico para una operación de depuración que no necesita de reactivos grado qp, minimiza el gasto de los recursos económicos de la empresa que lo realice, en este caso particular, de la Facultad de Química de la UNAM. Asimismo, este poder oxidante puede ser utilizado en reacciones de óxido-reducción si el producto obtenido se purifica con una filtración a valores de pH de 6, obteniéndose la especie dicromato y una máxima precipitación de cromo trivalente. Una vez purificado, también se podría vender a la industria química (como colorante) o a la industria curtidora.

Los óxidos obtenidos, una vez que se laven con una disolución de fosfatos o acetatos para eliminar los vestigios de cromatos absorbidos, de acuerdo a la prueba CRETIB, no serían peligrosos y, debido a que puede depositarse en cualquier suelo (incluyendo un basurero municipal), la disposición del sólido estabilizado es mucho menos riesgosa que la del producto original. En forma natural, los suelos pueden contener hasta 300ppm de cromo como cromita (suelos serpentiniticos) (Aubert y Pinta, 1977) y los óxidos de hierro se encuentran en forma de hematita (Fe_2O_3) y limonita ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$). Debido a la cantidad de sólido obtenido y a que no se contaba con una prensa, en la FQ, no se fabricaron ladrillos semirrefractarios de cromita. Estos óxidos serán empleados como materia prima en el estudio de la fabricación de tabiques con residuos estabilizados (futura tesis de licenciatura en ingeniería química) y en el estudio de su comportamiento en suelos (futura tesis de licenciatura en biología) dentro del programa de entrenamiento para estudiantes del PIQAYQA en el

LAFQA del Instituto de Geografía de la UNAM. La cantidad obtenida en este proceso hace posible que se puedan realizar ambas tesis de licenciatura.

E.2. APLICACIONES DEL PROCESO DESARROLLADO

El proceso desarrollado conforma una solución prototipo que puede aplicarse a otros residuos generados en la FQ (muy diversos, en pocas cantidades y sumamente peligrosos) y ser instrumentada como prácticas de Laboratorio en la docencia de dicha Facultad, debido a que incluye pasos químicos de óxido-reducción, sustitución, etc, así como procesos de separación.

Este tipo de procesos no son únicamente aplicables a la FQ de la UNAM, sino a otras dependencias de esta Universidad, a instituciones que tengan enseñanza experimental diversa e industrias químicas y de proceso en general.

Puede concluirse que estas tecnologías muestran la importancia de la Química en el campo de la conservación del medio ambiente, logrando procesos económicamente viables (aunque la tasa interna de retorno calculada con este estudio de prefactibilidad haya sido de 0.02). El valor de la tasa interna de retorno obtenido para el proceso empleado en este proyecto se defasa del intervalo aceptable para diferentes giros industriales (0.1 a 5.0) en un 80%, pero se encuentra dentro del rango obtenido para procesos depurativos. Debido a que actualmente existen aumentos progresivos de aproximadamente un 100% anual en los costos de almacenamiento de residuos peligrosos se debe considerar, para un futuro no muy lejano, la creación de pequeñas plantas depuradoras de estos residuos, con un valor de la tasa interna de retorno muy semejante al esperado (0.2).

El desarrollo de una solución empleando tecnologías más limpias hace que la generación de desechos se minimice. Para que los ingenieros tiendan a la creación de procesos "limpios" y con desechos reutilizables es necesario crear una conciencia ecológica. Esto, evidentemente, requiere de mucho tiempo. Por ello, al corto plazo, una opción puede ser la de estabilizar los residuos e, incluso, generar subproductos útiles para hacer los procesos de estabilización atractivos a los responsables de su generación (y, consecuentemente, de su tratamiento y disposición).

F. RECOMENDACIONES

La cristalización y secado simultáneos de la disolución de cromato de potasio podría haberse realizado en un secador por atomización, como el que se encuentra en el LIQ pero, debido a que únicamente se puede operar durante 6 horas al día y que procesa 1L/h de fluido, el tiempo de ejecución se habría alargado considerablemente. Si el equipo hubiera sido de mayor capacidad o se hubiera contado con más tiempo de uso (continuo, por ejemplo), la operación de deshidratación no habría tenido que realizarse en dos pasos (cristalización previa en el tanque agitado y deshidratación en el horno de charolas al vacío), evitando el problema de remoción de los cristales de las paredes del tanque que incrementó la manipulación de un material peligroso.

La utilización de un horno para la fabricación de los tabiques que contase con inyección de aire, presiones de operación mayores a la atmosférica y temperaturas de operación de más de 1200°C mejoraría la calidad del sólido residual obtenido como mineral de cromita. Asimismo, la combustión del material orgánico no oxidado (madera, ramas, hojas, plásticos, etc) sería completa, evitando así, la formación de gases sumamente tóxicos.

Para evitar que exista un mal manejo de los residuos de la Ciudad Universitaria de la UNAM, la FQ debe impartir cursos al personal encargado de la disposición de éstos (cuerpo de bomberos y Dirección General de Obras) para informarles de los avances tecnológicos en materia de tratamiento de desechos. Estos cursos irían enfocados a la eliminación de los incineradores y los tiraderos a cielo abierto al establecer una microplanta para el manejo de residuos peligrosos (CRETIB) que contara con equipos para la realización de operaciones unitarias básicas como la neutralización, filtración, cristalización, destilación, condensación, calentamiento, mezclado, intercambiadores de calor, etc, todas ellas efectuadas bajo condiciones controladas. Parte del tratamiento de los subproductos de los nuevos procesos, se complementaría con el actual sistema de composteo y el reciclado de materiales por parte de la compañía RECICLÓN.

BIBLIOGRAFÍA

1. Aubert, H. y Pinta, M. 1977. Trace elements in soils. Elsevier Scientific Publishing Company. Pp. 13-17, 166-167. Amsterdam, Holanda.
2. Cotton, F.A. y Wilkinson, G. 1986. Química inorgánica básica. Limusa. Cap. 3. México, D.F. México.
3. Diario Oficial de la Federación. 18 de octubre, 1993. Segunda sección. Órgano del Gobierno Constitucional de los Estados Unidos Mexicanos. Sedesol. Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental. Pp. 4-7. México, D.F., México.
4. Diario Oficial de la Federación. 22 de octubre, 1993. Primera sección. Órgano del Gobierno Constitucional de los Estados Unidos Mexicanos. Sedesol. Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental. Pp. 62-64. México, D.F., México.
5. Diario Oficial de la Federación. 22 de octubre, 1993. Segunda sección. Órgano del Gobierno Constitucional de los Estados Unidos Mexicanos. Sedesol. Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental. Pp. 10-13, 56-60, 71-74, 114-119. México, D.F., México.
6. Encyclopedia of Chemical Technology. 1979. Kirk-Othmer, Eds. John Wiley & Sons. Vol. 6, Pp. 54-58, 60, 63-68, 82-116. Nueva York, EE.UU.A.
7. Environmental Protection Agency (EPA). 1983. Chromium-ambient water quality criteria. Criteria and Standards Division, Office of Water Planning and Standards U.S.-EPA. P. 109. Washington, EE.UU.A.
8. Freund, H., Atamian, S. y Fischer, J.E. 1979. Chromium deficiency during total parenteral nutrition. JAMA. Pp. 241, 496-498.
9. Gortner, W.A. 1972. *Fd. Technol. Austr.* 24:504.
10. Gutiérrez, M.E.; Bazúa, E.R.; González, M.L. y Villalobos, M. 1991. Estabilización y fabricación de ladrillos. En "Premio Nacional SERFIN. El

- Medio Ambiente." Futura Editores, S. A. de C. V. Pp. 19-20. Villa Nicolás Romero, Mex., México.
11. Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. 1984. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc. Cap. 11. Boca Ratón, Florida, EE.UU.A.
 12. Kaufman, J.A. 1990. Waste Disposal in Academic Institutions. Lewis Pubs. Inc. P. iii. Chelsea, Michigan, EE.UU.A.
 13. Klein, C. y Hurlbut Jr., C.S. 1985. Manual of mineralogy. John Wiley & sons. Pp. 351-352. Nueva York, EE.UU.A.
 14. Lester, J.N. 1987. Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes. Vol. 1. Sources, analysis and legislation. CRC Press, Inc. Caps. 1, 2, 4, 5 y 6. Pp. 16-17, 31-63. Boca Ratón, Florida, EE.UU.A.
 15. Mackenzie, R.C. 1970. Differential thermal analysis. Academic Press. Pp. 356-357. Londres, Gran Bretaña.
 16. Merian, E. 1991. Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance. VCH Verlagsgesellschaft mbH. Cap. II.7. Weinheim, Alemania.
 17. Mertz, W. 1969. Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiol. Rev.*, 49:163-239.
 18. Mertz, W., Roginski, E.E. y Schroeder, H.A. 1965. *J. Nutr.* 86:107.
 19. Miranda-Hernández, J.A. 1992. Estudio del comportamiento físico y químico del cromo en aguas profundas del municipio de Tultitlán, Edo. de México. Tesis profesional, Escuela Nacional de Estudios Profesionales, Zaragoza, UNAM. México D.F., México.
 20. National Academy of Sciences, 1980. Drinking water and health. Vol 3. National Academy of Sciences. Washington, D.C., EE.UU.A.
 21. Nicholas, D.J.D. y Egan, A.R. 1977. Trace elements in soil-plant-animal systems. Academic Press, Inc. P. 61. Nueva York, EE.UU.A.
 22. Perkin-Elmer. 1982. Analytical methods for atomic absorption spectrometry manual. Norwalk, Connecticut, EE.UU.A.
 23. Peters, M.S. y Timmerhaus, K.D. 1980. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. McGraw-Hill Books Co. Pp. 154-224. Nueva York, EE.UU.A.

24. Pourbaix, M. 1975. Leçons en corrosion electrochimique, 12 ed. Centre belge d'étude de la corrosion CEBELCOR. Pp. 147-149. Bruselas, Bélgica.
25. Ringboom, A.J. 1979. Formación de complejos en química analítica. Alhambra, S.A. P. 343. Madrid, España.
26. Schroeder, D. C. y Lee, G.F. 1975. Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, air and soil pollution*. 4: 355-365.
27. Villalobos-Pietrini, R. 1977. Efectos biológicos del cromo. Vol. 48. Instituto de Biología, UNAM. Pp. 115-162. México, D.F. México.
28. Wunderlich, B. 1990. Thermal analysis. Academic Press, Inc. Pp. 214-215. Nueva York, EE.UU.A.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

(SIN CITAS EN EL TEXTO)

1. Cotton, F.A. y Wilkinson, G. 1973. Química inorgánica avanzada. Limusa-Wiley, S.A. Pp. 860-861. México, D.F. México.
2. Encyclopaedia Britannica. 1977. Macropaedia. Encyclopaedia Britannica, Inc. Vol. 4, Pp. 570-572. Chicago, IL, EE.UU.A.
3. Encyclopaedia Britannica. 1977. Macropaedia. Encyclopaedia Britannica, Inc. Vol. 6, Pp. 692-693. Chicago, IL, EE.UU.A.
4. Encyclopaedia Britannica. 1977. Micropaedia. Encyclopaedia Britannica, Inc. Vol. II, Pp. 905-907. Chicago, IL, EE.UU.A.
5. Enciclopedia Salvat Diccionario. 1976. Salvat Editores, S.A. Tomo 6. Pp. 1683-1684. San Mateo Tecoloapan, Mex., México.
6. González-González, M. L. 1990. Estudio del residuo estabilizado de Cromatos de México, S.A. para su posible uso en la fabricación de ladrillos. Tesis profesional, Facultad de Química, UNAM. Pp. 4-5, 8, 11, 14-16, 37-43, 56, 61. México D.F. México.

7. Hall, W.T. 1948. Análisis cualitativo. Tomo I. Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana. Pp. 229-233. México, D.F. México.
8. Vogel, A.I. 1960. Química analítica cuantitativa. Kapalusz. Pp. 419-422. Buenos Aires, Argentina.
9. Vogel, A. 1978. VOGEL'S Textbook of quantitative inorganic analysis. 4a. ed. Longman. Pp. 292-294, 359-363, 742-743. Nueva York, EE.UU.A.
10. Vogel, A.I. 1983. Química analítica cuantitativa. Kapalusz. P. 448. Buenos Aires, Argentina.
11. Weast, R.C. 1987. CRC Handbook of chemistry and physics. 68va. ed. CRC Press., Inc. Pp. B-85, 98, 207. Boca Ratón, Florida, EE.UU.A.

ANEXOS

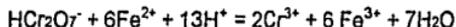
- ANEXO I. CUANTIFICACIÓN DE Cr(VI)**
- ANEXO II. CUANTIFICACIÓN DE Cr Y Fe TOTALES**
- ANEXO III. CUANTIFICACIÓN DE Na Y K TOTALES**
- ANEXO IV. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL**
- ANEXO V. ANÁLISIS ECONÓMICO**

ANEXO I

CUANTIFICACIÓN DE Cr(VI)

1. MÉTODO CON SULFATO FERROSO

Para determinar la concentración de Cr(VI) en disolución se valoró la muestra problema con sulfato ferroso, realizando una titulación redox del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en disolución, de acuerdo a la siguiente reacción:



Como lo indica la reacción, esta valoración debe realizarse en medio con un valor de pH ácido. Para apreciar el punto de equivalencia se utilizó como indicador de la reacción bariosulfonato de difenilamina o ferroína, logrando el punto de equivalencia en el cambio de coloración de la disolución de anaranjado a verde esmeralda para el primero y de anaranjado a rojo para el segundo, pasando, en ambas, por una coloración verde pasto. Para lograr una mejor apreciación del punto de equivalencia es conveniente diluir la disolución para tener mayor cantidad de líquido (esto no altera la valoración de la muestra).

La disolución secundaria de sulfato ferroso (aproximadamente 0.25N) se valoró con un patrón primario de dicromato de potasio (0.5N).

$$N_{\text{FeSO}_4} = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \quad N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{FeSO}_4}}$$

Una vez valorada la disolución de sulfato ferroso, se pueden valorar las disoluciones problema.

$$N_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{V_{\text{FeSO}_4} \quad N_{\text{FeSO}_4}}{V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}$$

Para las disoluciones que contenían Cr(VI) se tiene que $6N=M$ y para la de sulfato ferroso $N=M$.

EJEMPLO ILUSTRATIVO:

- 1) Se preparan 100mL de una disolución primaria de $K_2Cr_2O_7$ con concentración 1N.

$$g_{K_2Cr_2O_7} = \frac{1 \text{ eq}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6 \text{ eq}} \cdot \frac{294.181 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 4.90 \frac{g_{K_2Cr_2O_7}}{100 \text{ mL}}$$

- 2) Se preparan 500mL de una disolución secundaria de $FeSO_4$ con una concentración aproximada de 0.5N.

$$g_{FeSO_4} = \frac{0.5 \text{ eq}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ eq}} \cdot \frac{278.012 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 500 \text{ mL} = 69.50 \frac{g_{FeSO_4}}{500 \text{ mL}}$$

A esta solución se le debe agregar ácido (preferentemente sulfúrico) hasta que se torne translúcida para eliminar los agregados coloidales.

- 3) Se valora la disolución secundaria de sulfato ferroso con la disolución primaria de dicromato de potasio tomando 5mL de dicromato de potasio 1N y agregando 2 a 5 gotas de indicador (dependiendo de la dilución posterior de la muestra).

$$N_{FeSO_4} = \frac{(5 \text{ mL}) (1N)}{10.6 \text{ mL}} = 0.4717 \text{ N}$$

- 4) Se valora la disolución problema con el sulfato ferroso, tomando 1 mL de muestra.

$$N_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{(10.2 \text{ mL}) (0.4717N)}{1 \text{ mL}} = 4.81 \text{ N}$$

- 5) Se calcula la molaridad de la disolución problema.

$$M_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{4.81 \text{ eq}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6 \text{ eq}} = 0.8017 \text{ M}$$

ANEXO II

CUANTIFICACIÓN DE Cr Y Fe TOTALES

1. MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO POR ABSORCIÓN ATÓMICA

Para cuantificar la cantidad de Cr(III) en disolución se determinó primero la concentración de cromo total en la muestra por el método de espectrofotometría por absorción atómica y, posteriormente, como ya se tenía la concentración de Cr(VI) en disolución (Anexo I), por sustracción se obtuvo la concentración de Cr(III).

Los fundamentos de la técnica de espectrofotometría por absorción atómica son los mismos para todos los elementos. Se cuantifica la absorbancia de los átomos en estado gaseoso de un elemento a una longitud de onda específica que obedece a la ley de Beer, en un rango de concentraciones específico para cada elemento, dentro de un intervalo lineal. Esta precisión tan grande hace que los efectos del medio en que se encuentra dicho elemento, la matriz, disminuyan, debido a que las interacciones químicas se dificultan, de forma tal, que sólo las matrices muy complejas o con interferencias químicas muy fuertes ocasionan que se tengan problemas en la medición.

En consecuencia, la preparación de la muestra es simple y sólo se precisa tener al elemento por analizar en disolución. Esta es la ventaja principal del análisis por absorción atómica.

Al leer las absorbancias de las muestras, es necesario ajustar el aparato a las condiciones óptimas de recepción del haz luminoso por medio de la calibración con un patrón conocido. Esto se logra ajustando el tipo y la posición de la flama, el flujo de combustible oxidante, la alineación de la lámpara de cátodo hueco que emite la longitud de onda deseada, etc.

En gran parte de los espectrofotómetros modernos, pueden determinarse cantidades de cromo menores a 10 ppm a 358nm. Los aparatos de absorción atómica son mucho más inestables que los de ultravioleta visible, debido a la flama y a la posible ionización del elemento, además de los efectos de matriz e interferencias químicas señaladas.

En la determinación de cromo por espectrofotometría por absorción atómica existen interferencias químicas de varios elementos cuando éstos se encuentran en concentraciones mayores a las del Cr (Perkin y Elmer, 1977). El Cu, Ba, Al, Mg y Ca provocan un incremento en la señal al competir con el cromo en la formación de óxidos estables. El Ba, K, Sr, Zn y Sn producen un decremento en la absorbancia del cromo debido a la posible formación de óxidos mixtos. El Fe, Mn y Na disminuyen la señal de Cr(III), pero no afectan la de Cr(VI) (a excepción del Fe, que provoca un ligero aumento). El Co y Ni, particularmente en presencia de ácido perclórico, provocan una reducción en la absorbancia del cromo.

En la determinación de hierro por espectrofotometría por absorción atómica existen interferencias químicas debidas a compuestos que disminuyen la absorbancia de este elemento. El ácido cítrico la reduce hasta en un 50% a concentraciones de 200µg/mL de ácido, lo cual se minimiza con la presencia de ácido fosfórico. Asimismo, una alta concentración de sulfatos disminuye la evidencia de hierro.

El uso de una flama óxido nitroso-acetileno reduce las interferencias debido a la alta temperatura que alcanza esta flama, aunque no mejora el límite de detección significativamente por encima de la flama aire-acetileno. No es necesario utilizar un eliminador de ionizaciones.

Para realizar la medición de cromo total por el método de espectrofotometría por absorción atómica se utilizó el modelo Varian Spectr AA-10 plus con una atmósfera oxidante de flama de óxido nitroso-acetileno para evitar al máximo cualquier posible interferencia debida a la presencia de hierro. Asimismo, esta atmósfera oxidante hace que se reduzca la interferencia por sulfatos (SO_4^{2-}) en la lectura de hierro total. Como blanco se utilizó agua destilada.

Para la elaboración de las curvas patrón de Cr se prepararon disoluciones de Cr con concentraciones de 5, 7, 8, 9 y 10 ppm, a partir de la disolución estándar del fabricante, en volúmenes de 25 mL.

Para la elaboración de las curvas patrón de Fe se prepararon disoluciones de Fe con concentraciones de 5, 6, 7, 8 y 9 ppm, a partir de la disolución estándar del fabricante, en volúmenes de 25 mL.

Al cuantificar la absorbancia de los átomos en estado gaseoso a estas concentraciones específicas a una longitud de onda de 358.9nm para el Cr (rango óptimo de trabajo: 0.06-15µg/mL) y 248.3nm para el Fe (rango óptimo de trabajo: 0.06-15µg/mL), ambos elementos obedecen a la ley de Beer dentro de un intervalo lineal.

Tanto las disoluciones para la elaboración de la curva patrón como el blanco deben estar en un rango de valores de pH muy semejantes a aquellos de las disoluciones problema empleadas para las lecturas.

Como se desconoce la concentración de la disolución problema es necesario tener listas muestras diluidas 1:10, 1:100, 1:1000 y 1:10000, para que alguna de éstas se encuentre dentro del rango de la curva patrón.

ELABORACIÓN DE LAS CURVAS PATRÓN PARA EL Cr Y PARA EL Fe

- 1) Las disoluciones estándar contienen 1000mg/L de Cr y Fe cada una.
- 2) Tomar, para cada elemento, 5 matraces aforados de 25 mL para la realización de las muestras de las curvas patrón.
- 3) Para elaborar la curva patrón del Cr agregar sucesivamente a cada matraz aforado 0.125, 0.175, 0.200, 0.225 y 0.250mL de la disolución estándar de Cr.
- 4) Para elaborar la curva patrón del Fe agregar sucesivamente a cada matraz aforado 0.125, 0.150, 0.175, 0.200 y 0.225mL de la disolución estándar de Fe.
- 5) Alcalinizar las disoluciones con hidróxido de potasio o de sodio y llevar hasta un volumen de 25mL.
- 6) Las disoluciones contendrán 5, 7, 8, 9 y 10 ppm de Cr y 5, 6, 7, 8 y 9 ppm de Fe, respectivamente.

EJEMPLO ILUSTRATIVO:

- 1) Introducir al aparato las lámparas de cátodo hueco de los elementos a medir (ajustar una longitud de onda de 358.1nm para el Cr y 248.3nm para el Fe).
- 2) Colocar la lámpara para el elemento Cr y prender el espectrofotómetro como se indica en el manual de operación, fijando el número de estándares a medir (para este aparato en particular fue necesario optimizar la lectura a máxima absorbancia) y el flujo de combustible óxido nitroso-acetileno.
- 3) Medir el valor de la absorbancia para las distintas diluciones estándar de Cr y observar que exista una secuencia coherente en los valores leídos, limpiando el aparato con agua destilada después de cada medición.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 4) Medir el valor de la absorbancia para las diluciones muestra de Cr hasta que la lectura obtenida se encuentre dentro de la escala.
- 5) Apagar el aparato.
- 6) Realizar las mismas operaciones para el otro catión.
- 7) Trazar las curvas con los valores del patrón y extrapolar el valor de absorbancia de la muestra para ambos cationes (el aparato utilizado realizó la extrapolación).
- 8) Ajustar los valores obtenidos de acuerdo a las diluciones realizadas.

En las tablas II.1 y II.2 se ilustran los valores obtenidos con el espectrofotómetro, tanto para el elemento Cr como para el elemento Fe, donde el las muestras 2 y 3 corresponden a las muestras de cromato de potasio, las 4 y 5 al cromato de sodio y las 6 y 7 a las extracciones del sólido residual después de ser calentado.

| MUESTRA | CONC | %RSD | MEAN ABS | LECTURAS | | |
|------------|------|------|----------|----------|--------|--------|
| Blanco | 0 | - | -0.115 | -0.113 | -0.115 | -0.117 |
| Estándar 1 | 5 | 0.9 | 0.177 | 0.178 | 0.177 | 0.175 |
| Estándar 2 | 7 | 2.3 | 0.232 | 0.238 | 0.228 | 0.230 |
| Estándar 3 | 8 | 1.1 | 0.264 | 0.266 | 0.260 | 0.265 |
| Estándar 4 | 10 | 2.1 | 0.307 | 0.303 | 0.304 | 0.315 |
| Estándar 5 | 12 | 1.2 | 0.342 | 0.345 | 0.337 | 0.342 |
| Muestra 1 | 7 | 0.5 | 0.231 | 0.231 | 0.233 | 0.230 |
| Muestra 2 | 9 | 1.8 | 0.287 | 0.293 | 0.283 | 0.284 |
| Muestra 3 | 7 | 0.7 | 0.244 | 0.242 | 0.244 | 0.245 |
| Muestra 4 | 8 | 0.3 | 0.259 | 0.258 | 0.260 | 0.259 |
| Muestra 5 | 6 | 0.8 | 0.214 | 0.214 | 0.213 | 0.216 |
| Muestra 6 | 8 | 0.8 | 0.267 | 0.265 | 0.266 | 0.269 |
| Muestra 7 | 9 | 1.3 | 0.293 | 0.292 | 0.297 | 0.290 |
| Muestra 8 | 6 | 0.8 | 0.199 | 0.198 | 0.201 | 0.198 |
| Muestra 9 | OVER | 0.6 | 1.294 | 1.301 | 1.286 | 1.296 |

Tabla II.1. Lecturas del espectrofotómetro por absorción atómica para el elemento Cr

| MUESTRA | CONC | %RSD | MEAN ABS | LECTURAS | | |
|------------|------|------|-------------|----------|--------|--------|
| Blanco | 0 | - | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |
| Estándar 1 | 1 | 2.3 | 0.076 | 0.074 | 0.075 | 0.078 |
| Estándar 2 | 2 | 0.5 | 0.150 | 0.150 | 0.149 | 0.150 |
| Estándar 3 | 4 | 0.8 | 0.275 | 0.275 | 0.272 | 0.277 |
| Estándar 4 | 8 | 0.7 | 0.454 | 0.453 | 0.457 | 0.451 |
| Estándar 5 | 10 | 0.1 | 0.510 | 0.510 | 0.511 | 0.510 |
| Muestra 1 | -0 | 72.3 | -0.001 | -0.002 | -0.000 | -0.002 |
| Muestra 2 | 8 | 0.2 | 0.452 | 0.452 | 0.453 | 0.451 |
| Muestra 3 | -0 | 31.8 | -0.001 | -0.001 | -0.001 | -0.001 |
| Muestra 4 | -0 | 99.9 | -0.000 | -0.000 | -0.001 | 0.000 |
| Muestra 5 | -0 | 99.9 | -0.001 | 0.000 | -0.001 | -0.001 |
| Muestra 6 | -0 | 99.9 | -0.001 | 0.000 | -0.001 | -0.001 |
| Muestra 7 | -0 | 99.9 | -0.000 | 0.000 | -0.002 | 0.000 |
| Muestra 8 | -0 | 33.2 | -0.001 | -0.000 | -0.001 | -0.001 |
| Muestra 9 | -0 | 17.8 | -0.002 | -0.002 | -0.002 | -0.003 |
| Muestra 10 | 0 | 10.7 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 |

Tabla II.2. Lecturas del espectrofotómetro por absorción atómica para el elemento Fe

ANEXO III

CUANTIFICACIÓN DE Na Y K TOTALES

1. MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO POR FLAMA

Para cuantificar la cantidad de Na y K en disolución se utilizó un espectrofotómetro de flama o flamómetro marca Corning 400.

Para la elaboración de las curvas patrón de Na se prepararon disoluciones de Na con concentraciones de 4, 8, 12, 16 y 20 ppm, a partir de la disolución estándar, en volúmenes de 50 mL.

Para la elaboración de las curvas patrón de K se prepararon disoluciones de K con concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 ppm, a partir de la disolución estándar, en volúmenes de 50 mL.

Como se desconoce la concentración de la disolución problema es necesario tener listas muestras diluidas 1:10, 1:100, 1:1000 y 1:10000, para que alguna de éstas se encuentre dentro del rango de la curva patrón.

ELABORACIÓN DE LAS CURVAS PATRÓN PARA EL Na Y PARA EL K

- 1) La disolución estándar contiene 1000mg/L de K y 400mg/L de Na
- 2) Tomar una alícuota de 25mL de la disolución estándar y llevar hasta un volumen de 250 mL.
- 3) Preparar una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 1M diluyendo 83mL de HCl con una densidad de 1.19g/mL hasta un volumen de 1L.
- 4) Preparar una disolución extracción con trietanolamina (TEA) y cloruro de bario ($BaCl_2$). Diluir 90 mL de TEA hasta un volumen de 1L ajustando el valor de pH en 8.1 por adición de HCl 2M (aproximadamente 140-150mL de ácido). Diluir 244g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ hasta un volumen de 1L. Mezclar volúmenes iguales de las soluciones de TEA y $BaCl_2$.
- 5) Tomar 6 matraces aforados de 50 mL para la realización de las muestras de la curva patrón.

- 6) Agregar a cada matraz aforado 5mL de disolución extractora y 5mL de disolución de HCl 1M.
- 7) Agregar sucesivamente a cada matraz aforado 0, 5, 10, 15, 20 y 25 mL de disolución estándar en 250mL y llevar hasta un volumen de 50mL.
- 8) Las disoluciones contendrán 0, 4, 8, 12, 16 y 20 ppm de Na y 0, 10, 20, 30, 40 y 50 ppm de K, respectivamente.

EJEMPLO ILUSTRATIVO:

- 1) Prender el flamómetro como se indica en el manual de operación.
- 2) Ajustar el aparato para el catión a medir.
- 3) Ajustar el cero de la escala con el patrón de concentración de cero (blanco).
- 4) Ajustar el cien de la escala con el patrón de concentración mayor (25mL de estándar)
- 5) Realizar las operaciones 2 y 3 varias veces hasta que la lectura sea consistente.
- 6) Medir los valores para los otros 4 patrones para uno de los cationes, limpiando el aparato con agua destilada después de cada medición.
- 7) Medir el valor de la muestra utilizando las distintas diluciones hasta que la lectura obtenida se encuentre dentro del cero y cien de la escala.
- 8) Realizar las mismas operaciones para el otro catión.
- 9) Trazar las curvas con los valores del patrón y extrapolar el valor de la muestra como se indica en los diagramas para ambos cationes.
- 10) Ajustar los valores obtenidos de acuerdo a las diluciones realizadas.

A continuación se muestran las curvas trazadas como se indica en el punto 9, tanto para el elemento Na como para el K.

Figura III.1. Concentración de K

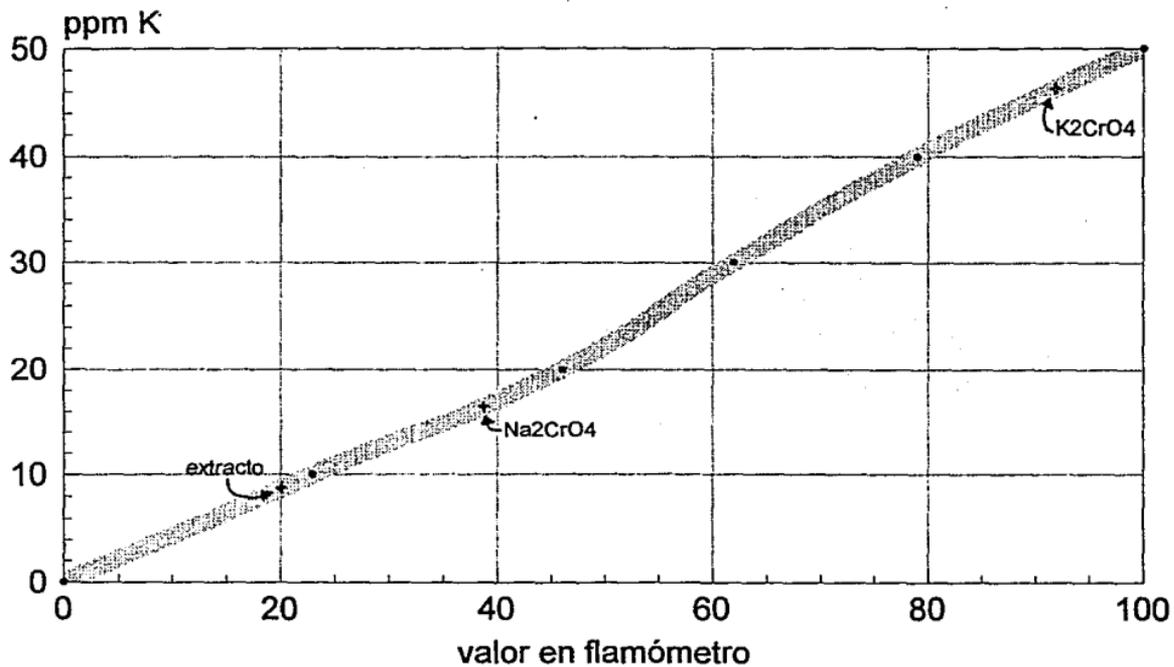
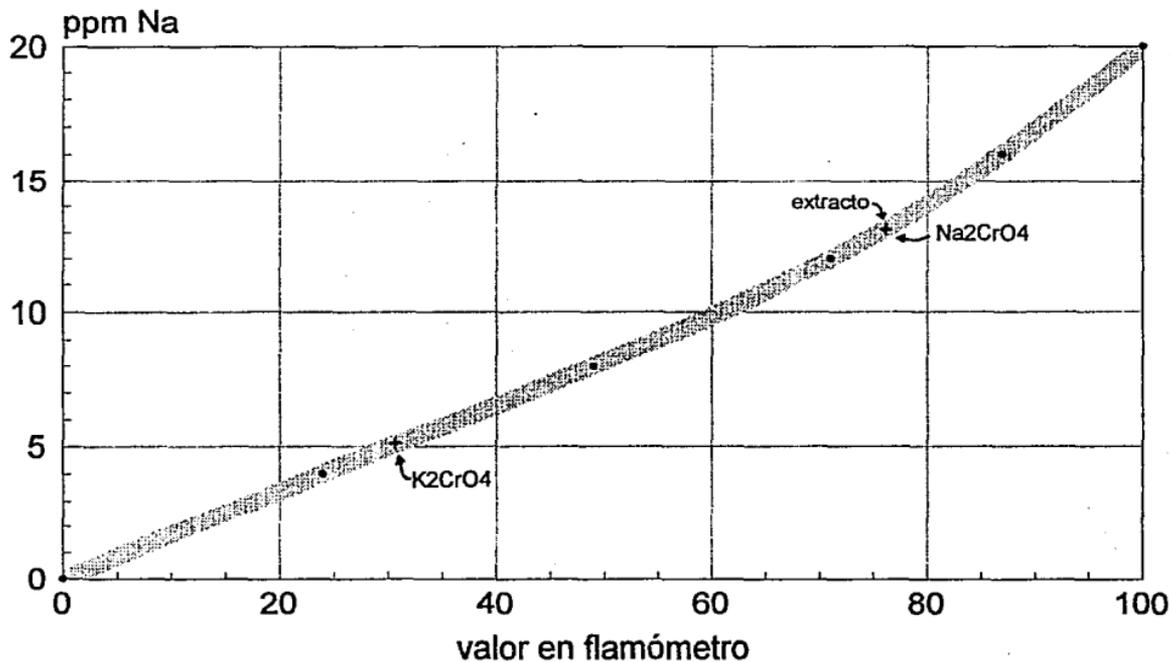


Figura III.2. Concentración de Na



ANEXO IV

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

Para medir el punto de fusión de los productos de cromato de sodio y cromato de potasio obtenidos se realizó un análisis térmico de éstos utilizando el Sistema 2000 V4.1C marca DuPont módulo DTA de 1600°C y 1200°C con atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento (H) de 20°C/min.

Este análisis fue realizado por la M. en C. Margarita Portilla del Departamento de Físicoquímica de la FQ (en la DEPg de dicha Facultad).

Para realizar este tipo de análisis a muy altas temperaturas es necesario tomar en cuenta las transformaciones que sufren las sales y, de acuerdo a éstas, se tomarán las medidas de precaución pertinentes. El cromato de potasio sufre una transformación a 666°C y se funde a 980°C. El cromato de sodio decahidratado funde por primera vez a 40°C, por segunda vez a 67°C y por tercera vez a 780°C. Asimismo, también sufre otros cambios; a 122°C hierve y a 395°C sufre una transformación (Mackenzie, 1970).

Las curvas obtenidas por este método se ilustran en los siguientes diagramas, tanto para la corrida general, como para un aumento de las mismas en los picos importantes.

Para el producto de cromato de potasio la curva experimental muestra impurezas por cromato de sodio ($T=774^{\circ}\text{C}$) y un compuesto desconocido ($T=650^{\circ}\text{C}$). Los picos a las temperaturas de 697, 873 y 940°C corresponden al cromato de potasio. Cuando se tiene la presencia de impurezas, los valores sufren corrimientos negativos.

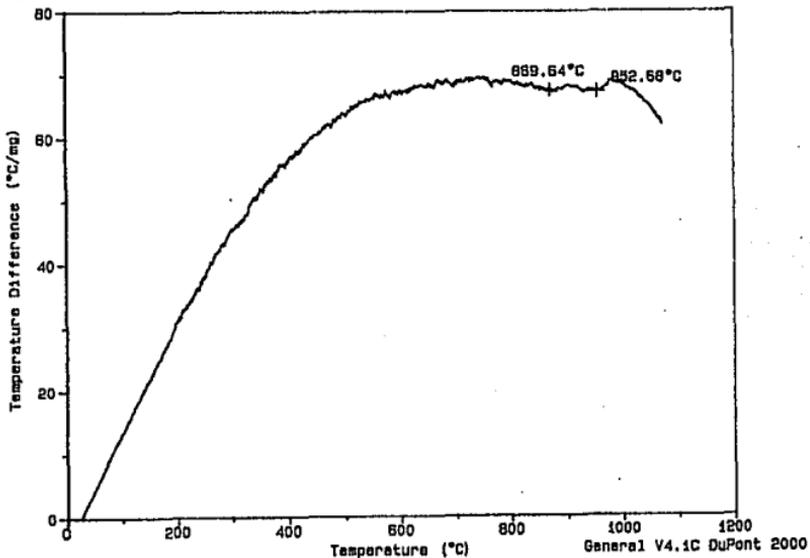
Para el cromato de sodio la curva experimental muestra, también, impurezas por un compuesto desconocido ($T=650^{\circ}\text{C}$) y no se obtuvo un pico para el cromato de potasio. Los picos a las temperaturas de 463 y 837°C corresponden al cromato de sodio.

Mediante este análisis térmico diferencial se puede concluir que los productos de cromato obtenidos mediante el proceso desarrollado tienen una pureza alta, ya que fue posible identificar perfectamente los picos que producen las especies grado analítico de estos compuestos.

Sample: K2CR04
Size: 1.0000 mg
Method: CROMATOS
Comment: ATH-NITROGENO

DTA

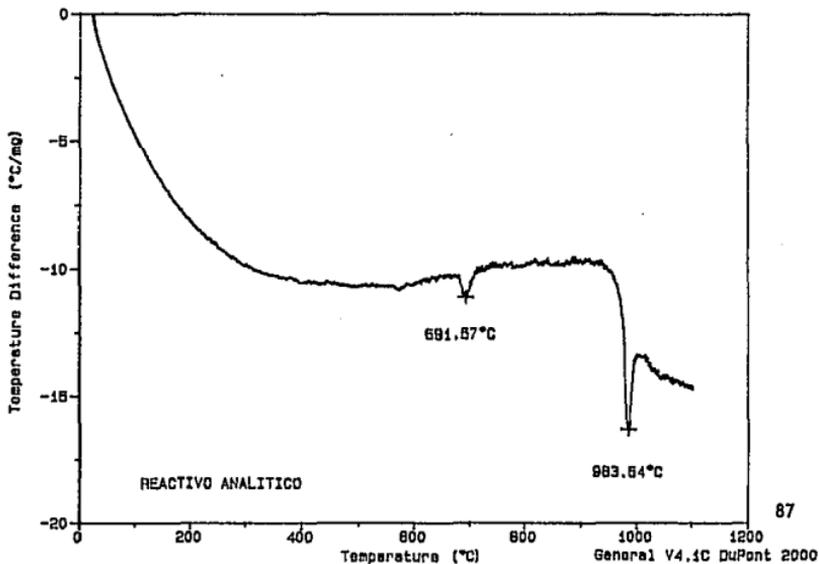
File: C:K2CR04
Operator: MP
Run Date: 29-Jun-84 10: 48



Sample: CROMATO DE POTASIO
Size: 1.0000 mg
Method: CROMATOS
Comment: ATH-NITROGENO H=20C/MIN

DTA

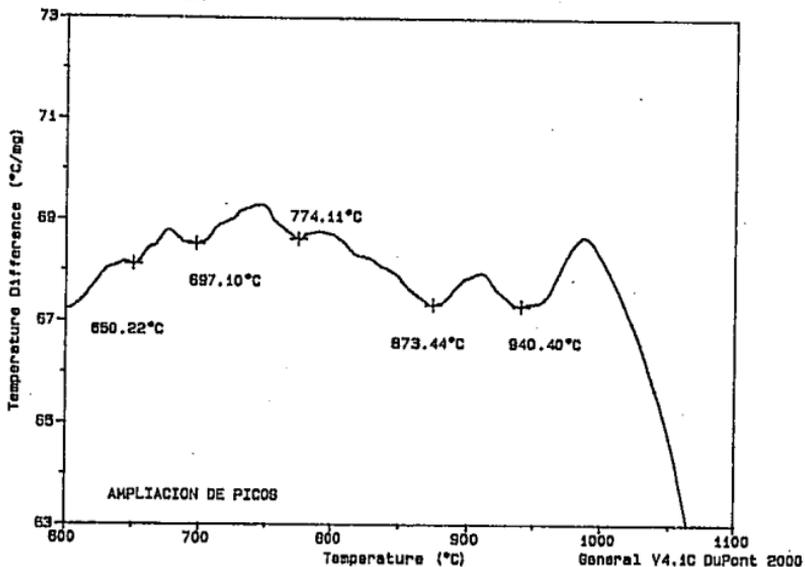
File: C:K2CR04
Operator: YE
Run Date: 12-Aug-84 11: 48



Sample: K2CR04
Size: 1.0000 mg
Method: CROMATOS
Comment: ATM-NITROGENO

DTA

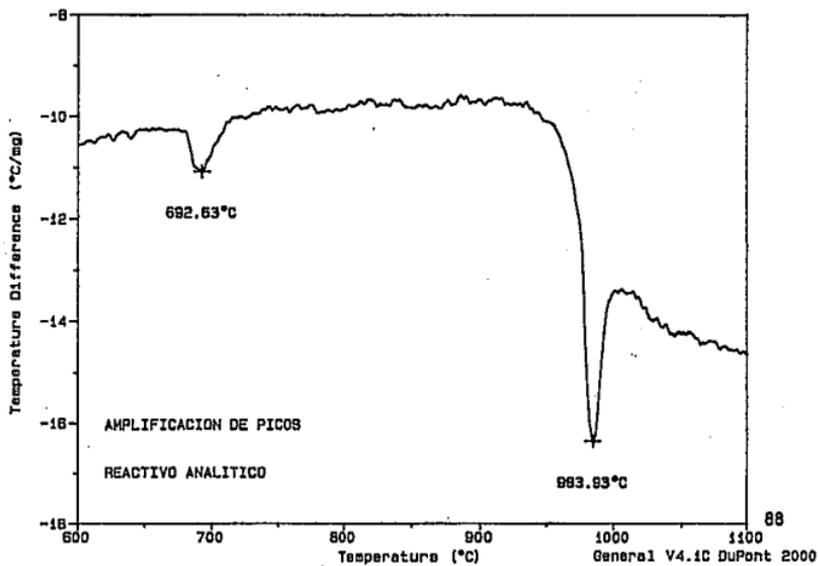
File: A:K2CR04
Operator: HP
Run Date: 29-Jun-94 10:48



Sample: CROMATO DE POTASIO
Size: 1.0000 mg
Method: CROMATOS
Comment: ATM-NITROGENO H=20C/MIN

DTA

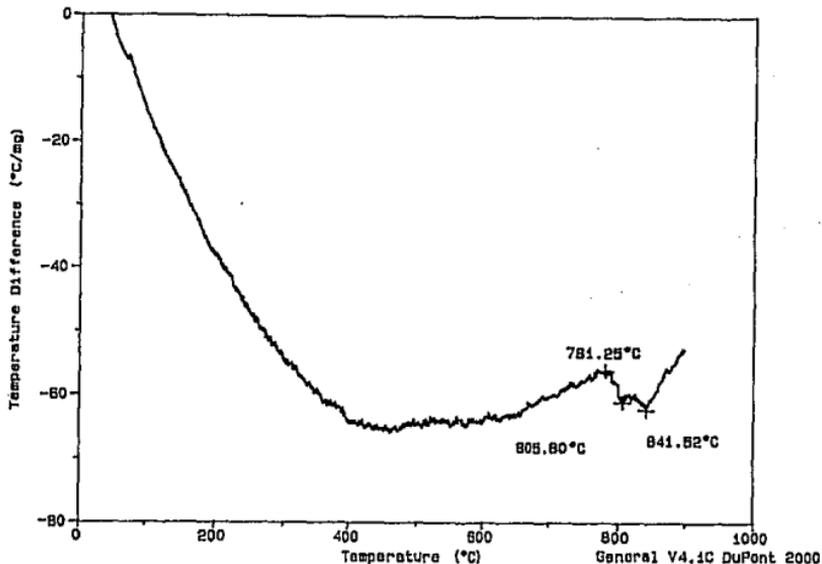
File: C:K2CR04
Operator: YE
Run Date: 12-Aug-94 11:48



Sample: NA2CR04
Size: 1.0000 mg
Method: CROMATOS
Comment: ATH-NITROGENO

DTA

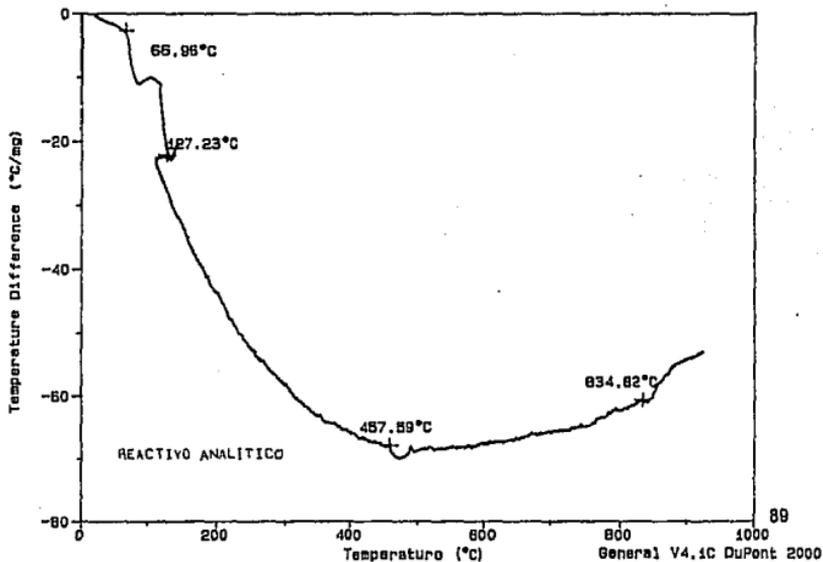
File: A: NA2CR04.000
Operator: MP
Run Date: 29-Jun-94 09:23



Sample: CROMATO DE SODIO
Size: 1.0000 mg
Method: CROMATOS
Comment: ATH-NITROGENO H=20C/MIN

DTA

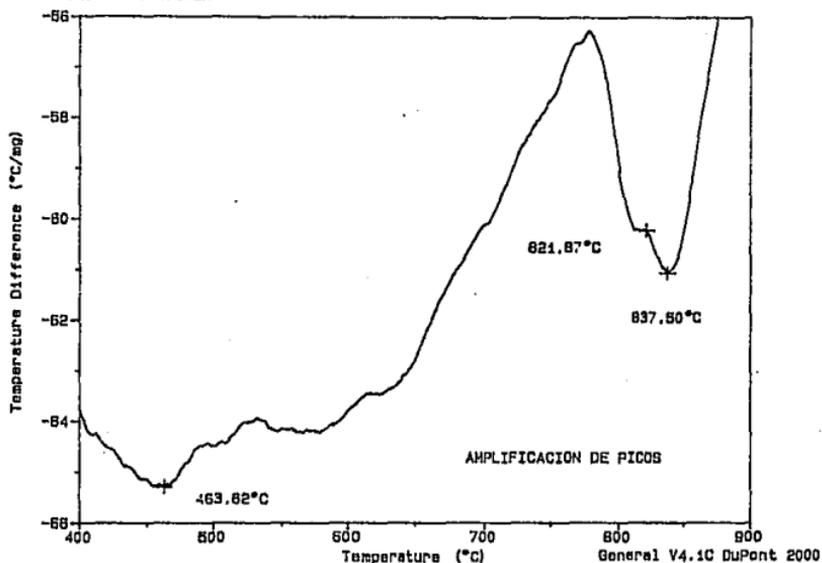
File: C: NACR04.001
Operator: MP
Run Date: 15-Aug-94 10:08



Sample: NA2CR04
Size: 1.0000 mg
Method: CROMATOS
Comment: ATH=NITROGENO

DTA

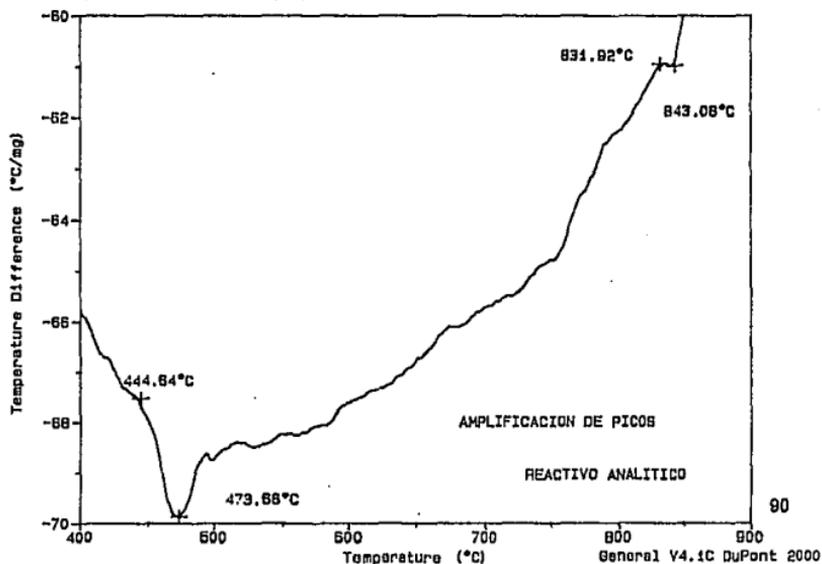
File: A: NA2CR04.000
Operator: MP
Run Date: 29-Jun-84 08:23



Sample: CROMATO DE SODIO
Size: 1.0000 mg
Method: CROMATOS
Comment: ATH=NITROGENO H=20C/MIN

DTA

File: C: NACH04.001
Operator: MP
Run Date: 15-AUG-84 10:08



ANEXO V

ANÁLISIS ECONÓMICO

V.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La producción de cromato de potasio se hace a partir de una solución 1.6 M de ácido crómico y potasa grado industrial en escamas.

El proceso consta principalmente de cuatro etapas, en las cuales se logra la producción de cromato de potasio grado industrial.

La primera etapa consiste en aumentarle el pH a la solución de ácido crómico desde un valor de 2 hasta un valor de 10 para lograr la precipitación de las impurezas de Cr(III) y Fe en un tanque agitado.

En la segunda etapa se remueven los sólidos precipitados filtrando la solución con un filtro prensa.

Con la tercera etapa se logran estabilizar los sólidos obtenidos al calentarlos a 1000°C, en forma de ladrillos, para obtener un ladrillo refractario de cromita (FeCr_2O_4 : 68% de Cr_2O_3 y 32% de FeO).

Por último, en la cuarta etapa, la disolución líquida de cromato de potasio se pasa a través de un secador para deshidratarla y obtener un polvo de esta sal con un 95% de pureza mínimo.

En la figura V.1 se ilustra este proceso.

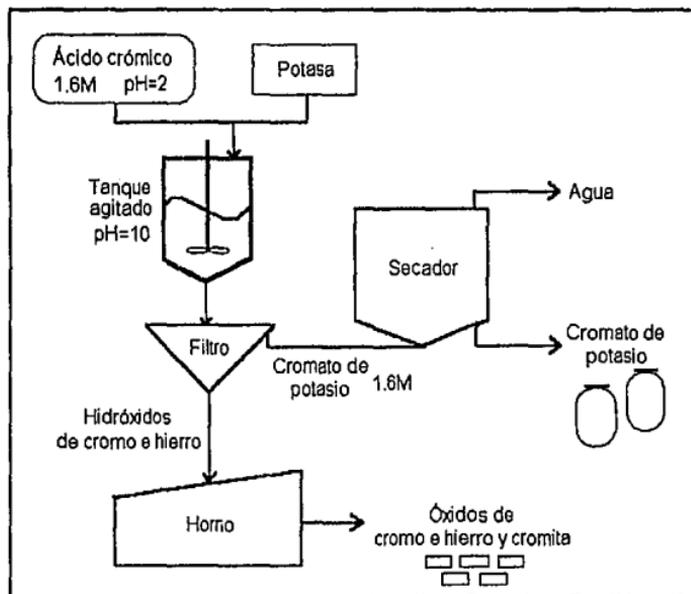


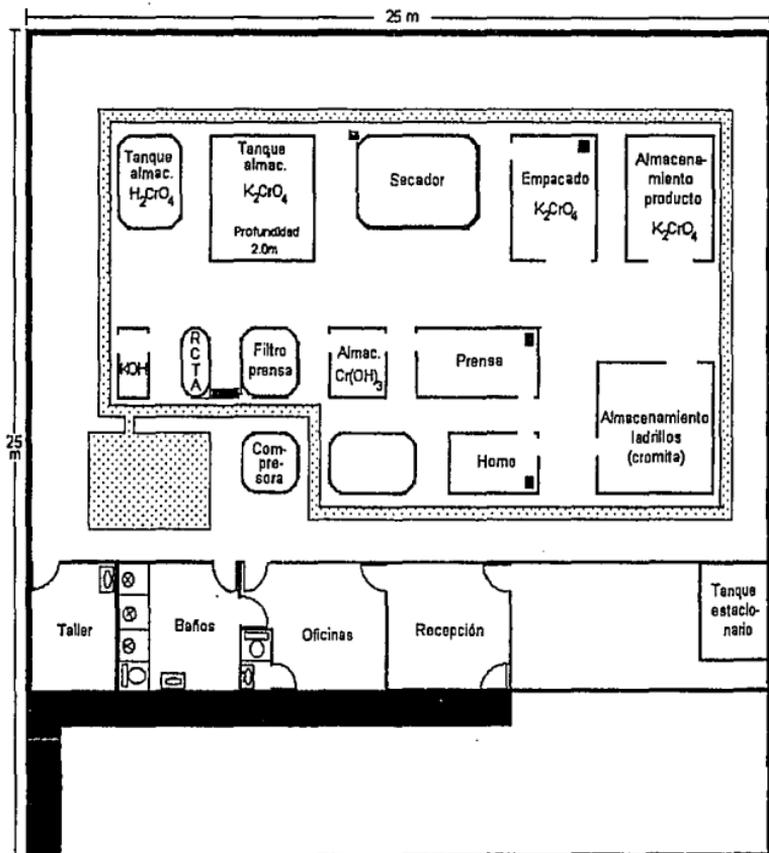
Figura V.1. Diagrama de proceso

Descripción de la planta

La planta se construirá en el Distrito Federal de acuerdo al plano que se ilustra en la figura V.2.

Los servicios serán:

- electricidad: corriente trifásica con carga máxima de 8 kW (suministrada por la Compañía Federal de Electricidad)
- drenaje: doméstico industrial (con tratamiento dentro de la planta)
- agua (suministrada por el Departamento del Distrito Federal)
- aire comprimido (suministrado por la misma planta)
- gas LP (suministrado por Garza Gas S.A. de C.V.)



Escala 1:170

Figura V.2. Plano de la planta

V.2. ESTIMACIÓN DEL COSTO DE LA PLANTA DE PROCESAMIENTO

V.2.1. Estimación del capital de Inversión fija [(4) pg. 147-188]

Debido a que no se encontraron datos bibliográficos sobre una planta de producción de cromato de potasio a partir de ácido crómico, se procedió a realizar el cálculo del capital de inversión fija utilizando rangos de costos de los componentes de la planta de procesamiento. Este método tiene una exactitud del $\pm 30\%$.

La información con la que se debe de contar para poder realizar este estimado es la siguiente:

- 1- Localización de la planta
- 2- Bosquejo del diagrama de flujo de proceso
- 3- Lista del equipo de proceso, dimensionamiento preliminar y especificaciones de los materiales
- 4- Dimensionamiento preliminar de los edificios y tipo de construcción
- 5- Aproximación de los requerimientos de servicios (vapor, agua, electricidad)
- 6- Diagrama de flujo y especificaciones preliminares de la tubería
- 7- Lista preliminar de los motores eléctricos y tamaños aproximados
- 8- Horas hombre de ingeniería y diseño

Esta información se enumera a continuación.

- 1- Localización de la planta: Distrito Federal (2240m s.n.m.)
- 2- Bosquejo del diagrama de flujo de proceso (ver sección V.1.)
- 3- Lista del equipo de proceso, dimensionamiento preliminar y especificaciones de los materiales:

TANQUE DE ALMACENAMIENTO de acero inoxidable T-304 con una capacidad de 4000L

REACTOR RCTA de acero inoxidable T-304 con una capacidad de 200L

SECADOR POR ASPERSIÓN de acero inoxidable T-304 para una alimentación de 15L/h de producto

CICLÓN DE FINOS de acero inoxidable T-304 para partículas de más de 1mm de diámetro

FILTRO PRENSA de acero inoxidable T-304 con volumen de torta de 7L

BOMBA CENTRÍFUGA de acero inoxidable T-304 con motor de 1 HP

PRENSA PARA HACER LADRILLOS de acero al carbón para 30 psi

HORNO para hacer cocimiento de ladrillos de 1×10^6 BTU/h

- 4- Dimensionamiento preliminar de los edificios y tipo de construcción: se construirán dos edificios, uno para la planta de procesamiento y otro para oficinas (como se muestra en la sección V.1.).
- 5- Aproximación de los requerimientos de servicios: se requieren servicios de agua, drenaje, aire comprimido, electricidad y gas LP. El servicio de agua será 9000L/día. Existirán dos tipos de drenaje, el industrial y el doméstico. El drenaje industrial se colectará en una fosa para su posterior tratamiento (8000L/2 meses, después de todo el proceso). El drenaje doméstico se enviará al drenaje municipal a una razón de 8900L/día. El servicio de aire se suministrará por medio de una compresora de 1HP. El requerimiento de electricidad será de 8kW de carga máxima y el de gas LP se suministrará por medio de un tanque estacionario de 1000L a razón de 70L/h.
- 6- Diagrama de flujo y especificaciones preliminares de la tubería: el diagrama de flujo de la tubería se muestra en la figura V.2 y el tubo será de PVC hidráulico de 2in de diámetro exterior.
- 7- Lista preliminar de los motores eléctricos y tamaños aproximados: se necesitan cuatro motores de 1HP para las tres bombas centrífugas y uno de los compresores y un quinto de 3 HP para el segundo compresor.
- 8- Horas hombre de ingeniería y diseño: debido al tamaño de la planta no se considera este punto.

Posteriormente, para realizar el cálculo del capital de inversión fija, es necesario tomar en cuenta los detalles del proceso químico, sus COSTOS DIRECTOS y sus COSTOS INDIRECTOS.

A. Costos directos:

1. Compra de equipo: todo el equipo listado en el diagrama de proceso así como las piezas de repuesto, las piezas del equipo no instaladas, el equipo sobrante, suministros y asignación, costos por inflación, por flete, por impuestos, por seguros y por servicio y, por último, los requerimientos de equipo para el arranque de la planta.

2. Instalación del equipo comprado: instalación del equipo comprado listado en el diagrama de proceso, soportes estructurales, aislamiento y pintura de los mismos.

3. Instrumentación y controles: compra, instalación, calibración y encadenamiento a la computadora.

4. Tubería: tubería de proceso (acero al carbón, aleaciones, hierro fundido, plomo, aluminio, cobre, cerámica, plásticos, hule, concreto reforzado, aislamiento), sujetadores, uniones, válvulas y equipo de aislamiento de la tubería.

5. Equipo y material eléctrico: equipo eléctrico (interruptores, motores, conductos, alambres, uniones, alimentadores, tierra, instalación de los instrumentos y control, alumbrado y paneles), material eléctrico y mano de obra.

6. Edificios (incluyendo servicios): construcción de los edificios de proceso (subestructuras, superestructuras, plataformas, soportes, escaleras, vías de acceso, grúas, monorrieles, montacargas y elevadores), de los auxiliares (oficinas administrativas, servicio médico, cafetería, estacionamiento, almacén de producto terminado y de refacciones, estación de bomberos, de guardia y seguridad, vestidores, edificio de personal, oficina de envíos y plataforma y laboratorio de investigación y control), de tiendas de mantenimiento (eléctrica, tubería, láminas, maquinaria, carpintería, soldadura e instrumentos) y de los edificios de servicios (plomaría, calentamiento, ventilación, colección de polvos, aire acondicionado, elevadores, escaleras, teléfonos, sistemas de intercomunicación, pintura, sistemas de irrigación, alarma contraincendio y edificio de alumbrado).

7. Urbanización del terreno: desarrollo del lugar (limpieza, saneamiento, caminos, banquetas, bardeado, vías férreas, área de estacionamiento, muelles y puentes, parques de recreación y jardines)

8. Servicios: servicios de proceso (vapor, agua, energía, refrigeración, aire comprimido, combustible y disposición de residuos), facilidades (caldera de incineración, pozos, toma de agua fresca, tratamiento de aguas, torres de enfriamiento, almacenamiento de agua, subestación eléctrica, planta de refrigeración, planta de aire, almacenamiento de combustible, planta de disposición de residuos, controles ambientales y protección contraincendios), equipo no relacionado con el proceso (equipo y mueblería de oficinas, equipo de cafetería, equipo médico y de seguridad, equipo de las tiendas, equipo automotriz, equipo de jardinería, equipo de laboratorio, equipo de vestidores, equipo de estacionamiento, anaqueles, depósitos, paletas, tractores manuales, equipo de limpieza, extintores, mangueras, bomba de incendios y estaciones de carga y descarga) y distribución y empacamiento (almacenamiento y equipo de manejo de materia prima y producto terminado, equipo de empacamiento de producto, facilidades de mezcla y estaciones de distribución).

9. Terreno: reconocimiento, derechos y costo de la propiedad.

B. Costos indirectos:

1. Ingeniería y supervisión: costos de ingeniería (administrativos, de proceso, ingeniería general y de diseño, esquema del proyecto, ingeniería de costo, comisiones, expediciones, reproducciones, comunicaciones, modelos a escala, honorarios por consulta y viajes) y supervisión e inspección ingenieril.

2. Gastos de construcción: construcción, operación y mantenimiento de las facilidades temporales, oficinas, caminos, estacionamientos, vías férreas, electricidad, tubería, comunicaciones y bardeado), herramientas y equipo de construcción, supervisión de la construcción, contabilidad, tiempo cronometrado, compra, expedición, personal y gastos de almacén, vigilancia, seguridad, asistencia médica, prestaciones, permisos, pruebas del terreno, licencias especiales, impuestos, intereses y seguros.

3. Honorarios del contratista.

4. Contingencia.

Calculando el capital de inversión fija de acuerdo a lo expuesto anteriormente se obtiene que (los detalles del cálculo se ilustran en el apéndice V.A.):

CAPITAL DE INVERSIÓN FIJA = N\$ 1 971 000.00

V.2.2. Estimación del capital de trabajo [(4) pag. 155]

El capital de trabajo para una planta industrial consiste en el capital que debe ser invertido en:

- 1) Suministro y almacenamiento de materia prima;
- 2) Almacenamiento de producto terminado y de producto semiterminado aún en manufactura dentro del proceso;
- 3) Cuentas por cobrar;
- 4) Dinero en cajas para el pago mensual de los gastos de operación (salarios, sueldos y compra de materia prima);
- 5) Cuentas por pagar; e
- 6) Impuestos por pagar.

Calculando el capital de trabajo como un porcentaje del capital de inversión fija se obtiene que (los detalles del cálculo se ilustran en el apéndice V.B.):

CAPITAL DE TRABAJO = N\$ 409 000.00

V.2.3. Estimación del capital de Inversión preoperativa [(4) pag. 176]

Una vez que se ha concluido la construcción de la planta, frecuentemente existen cambios a ésta antes de que empiece a operar. Estos cambios engloban material y equipo para el arranque de la planta, así como cambios a la capacidad de operación.

Calculando el capital de inversión preoperativa como un porcentaje del capital de inversión fija se obtiene que (los detalles del cálculo se ilustran en el apéndice V.C.):

CAPITAL DE INVERSIÓN PREOPERATIVA = N\$ 245 000.00

V.2.4. Estimación del capital de inversión total [(4) pag. 154]

Antes de que la planta se ponga en operación, una gran suma de dinero debe ser reunida para comprar e instalar la maquinaria y equipo necesarios, obtener las facilidades del terreno y servicios; la planta debe ser edificada en su totalidad, con sus tuberías, controles y servicios. Por último, es necesario tener el dinero necesario para el pago de costos de producción y para el arranque de esta planta.

Al capital necesario para suministrar las necesidades de planta es el CAPITAL DE INVERSIÓN FIJA, el necesario para la operación de la planta es el CAPITAL DE TRABAJO y el necesario para el arranque de la planta es el CAPITAL DE PREOPERACIÓN. Por lo tanto, la suma de estos tres es el capital de inversión total.

CAPITAL DE INVERSIÓN TOTAL = N\$ 2 625 000.00

V.2.5. Estimación de los costos de operación [(4) pag. 191-205]

Todos los costos directamente relacionados con el proceso de producción, el equipo o la planta son considerados los costos de operación y se dividen en:

- 1) costos directos;
- 2) cargos fijos; y
- 3) gastos indirectos de planta.

Los costos directos son aquellos asociados al proceso de manufactura como: materia prima, mano de obra, supervisión operacional, servicios, mantenimiento y reparación de la planta, suministros de operación y cargos de laboratorio.

Los cargos fijos son aquellos que permanecen constantes cuando se varía la capacidad de producción, como: depreciación, impuestos sobre la propiedad, seguros y renta.

Los gastos indirectos de planta son aquellos costos que no se pueden incluir dentro de las otras dos clasificaciones, como: seguridad y protección, servicios médicos, mantenimiento general, nómina de pensionados, vacaciones, seguro social, seguro de vida, restaurante y áreas recreativas, equipo de salvamento, laboratorio de control, protección de la propiedad, superintendencia de la planta, almacenamiento, empaclado y beneficios especiales a los empleados.

Por lo tanto, los costos directamente relacionados con el proceso de producción, o sea, los costos de operación son (los detalles del cálculo se ilustran en el apéndice V.D.):

| |
|--------------------------------------|
| COSTOS DE OPERACIÓN = N\$ 127 000.00 |
|--------------------------------------|

V.2.6. Estimación de los gastos generales [(4) pag. 193-194]

Los gastos generales pueden ser clasificados como:

- 1) gastos administrativos,
- 2) gastos de distribución y mercado,
- 3) gastos de investigación y desarrollo,
- 4) gastos financieros y
- 5) gastos por deudas.

Los gastos administrativos incluyen los salarios y sueldos a ejecutivos, mantenimiento de las oficinas, gastos legales y de ingeniería y comunicaciones.

Los gastos de distribución y de mercado son aquellos que involucran el proceso de venta y distribución del o los productos terminados e incluyen los gastos por el manejo del producto, contenedores, envío, oficinas de venta, vendedores, servicios técnicos de venta y asesoramiento.

Los gastos de investigación y desarrollo se desarrollan para mantenerse dentro de una posición industrial competitiva e incluyen los salarios y sueldos,

equipo especial, facilidades de investigación y consultorías relacionadas con el desarrollo de nuevas ideas o innovación de procesos.

Los gastos financieros son generalmente considerados dentro de los gastos fijos y son los gastos extras para tener el dinero necesario para obtener el capital de inversión y se limita a los intereses por préstamo.

Los gastos por deudas están basados en la ley del impuesto sobre la renta y son una función directa de las deudas de la compañía. Generalmente no se incluyen dentro de una estimación porque varían dependiendo del tipo de empresa.

Así, los gastos generales son (los detalles del cálculo se ilustran en el apéndice V.E.):

GASTOS GENERALES = N\$ 10 700.00

V.2.7. Estimación de los costos de producción totales [(4) pag. 191]

Otra parte importante es la estimación de los costos para que la planta pueda operar y vender el producto. Estos costos son los costos de producción totales, divididos a su vez en COSTOS DE OPERACIÓN y GASTOS GENERALES. Así, la suma de éstos son los costos de producción totales:

COSTOS DE PRODUCCIÓN TOTALES = N\$ 137 700.00

V.2.8. Origen y aplicación de recursos

Por medio de un convenio de la Facultad de Química con diversas empresas generadoras de desechos con un alto contenido de cromo, así como con la Sedesol, se logró reunir un capital de:

CAPITAL SOCIAL = N\$ 2 500 000.00

con el cual se instaurará esta planta piloto para el estudio y tratamiento de desechos ricos en cromo.

V.2.9. Estado financiero

| ESTADO DE RESULTADOS | | BALANCE | |
|--------------------------------------|-----------|-------------------|--------------|
| | N\$ | | N\$ |
| Venta neta | 14 000.00 | Activo circulante | |
| Utilidad bruta | 14 000.00 | efectivo y bancos | 542 580.00 |
| | | inventario de MP | 169.00 |
| Gastos administrativos y comerciales | 10 700.00 | Activo fijo | |
| Utilidad operativa | 3 300.00 | bruto | 2 159 000.00 |
| | | depreciación | (9 500.00) |
| Gastos financieros | 0 | | 2 049 249.00 |
| Utilidad antes de impuestos | 3 300.00 | | 2 592 249.00 |
| | | | |
| ISR y PTU | 1 650.00 | Pasivos | 0 |
| | | Capital contable | |
| UTILIDAD NETA | 1 650.00 | social | 2 630 500.00 |
| | | superávit | (1 650.00) |
| | | déficit | (45 601.00) |
| | | | 2 592 249.00 |

Los detalles del cálculo de los valores de esta tabla se ilustran en el apéndice V.F.

V.3. ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE LA PLANTA DE PROCESAMIENTO

El déficit existente en la planta de procesamiento será compensado por la cuota que se cobrará a las empresas por tratarles sus efluentes. Comparando con la cuota de confinamiento que es de N\$1 200.00 por m³ de efluente a tratar, se les cobrará N\$800.00 (exceptuando a los que dieron capital social). Pensando que se traten 2000L cada 2 meses en los siguientes cuatro años (considerando que la inflación seguirá de 9.9% anual y sin considerar la depreciación),

$$\text{UTILIDAD NETA} = 24 (\text{N}\$1650) = \text{N}\$ 39 600$$

y que la tercera parte provenga de empresas que no dieron capital social,

$$\text{CUOTAS} = 24(2000\text{L})/3 (\text{N}\$800/1000\text{L}) = \text{N}\$ 12 800.00$$

el déficit nos quedaría de:

$$\text{DÉFICIT} = \text{N}\$48901 - \text{N}\$ (39600+12800) = \text{N}\$ -3499$$

Lo cual indica que en menos de cuatro años esta empresa ya es rentable.

V.3.1. Índices y Rentabilidad

Para el primer estado financiero se tiene que:

-Margen de operación

$$(\text{Utilidad de operación})/(\text{Ventas netas}) = 3\,300/14\,000 = 0.24$$

-Margen neto

$$(\text{Utilidad neta})/(\text{Venta neta}) = 1\,650/14\,000 = 0.12$$

-Rentabilidad

$$(\text{Utilidad neta})/(\text{Inversión de operación total}) = 1\,650/14\,1300 = 0.012$$

Para el segundo estado financiero:

-Margen de operación = $41\,280/129\,6349 = 0.32$

- Margen neto = $20\,640/129\,6349 = 0.16$

- Rentabilidad = $20\,640/153\,5105 = 0.39$

Como se puede apreciar la planta al paso de los años se vuelve mucho más rentable, con mayores ganancias y con una liquidez firme. El riesgo de inversión realmente no fue alto, ya que los empresarios que donaron el dinero, ahora gozan del tratamiento "gratis de por vida". Al paso del tiempo, se les podría regresar esta inversión en su totalidad.

V.3.2. Tasa interna de retorno

Inversión = N\$ 2 059 000.00

Al cabo de 4.17 años se obtuvieron N\$ 2 604 129.00 que al tiempo de la inversión serían N\$ 687 647.18

Para obtener la tasa interna de retorno realizó lo siguiente:

$$\text{Inversión} - (\text{Dividendos}/(1+i)^n) = 0$$

$$2\,059\,000 - (2\,604\,129/(1+i)^{4.17}) = 0$$

Despejando se obtiene que la tasa interna de retorno es de:

| |
|---------------------------------------|
| TASA INTERNA DE RETORNO = 0.058 anual |
|---------------------------------------|

Comparando la tasa interna de retorno con la inflación supuesta de 9.9% esta es una empresa rentable.

CONCLUSIONES:

Como inversionista esta empresa conviene, debido a que, al tener una tasa interna de retorno equiparable a la inflación, en poco tiempo se recuperará el capital invertido.

Considerando que esta empresa trabaja a beneficio de la comunidad, se necesitaría optimizar el proceso de producción para lograr que fuese mucho más rentable para que realmente se le considerara como una opción al tratamiento de residuos líquidos de cromo, evitando así el incremento de material a confinar.

REFERENCIAS

- (1) GARRETT, D. Chemical Engineering Economics. Van Nostrand Reinhold. EE.UU.A., 1989. pp. 13-41.
- (2) PETERS, M. Plant Design & Economics for Chemical Engineers. Mc Graw-Hill Co. Inc. EE.UU.A., 1958. pp. 18-41.
- (3) Encyclopedia of Chemical Processing & Design. Mc Ketta, John. Vol. 12. EE.UU.A., 1981.
- (4) PETERS-TIMMERHAUS. Plant Design & Economics for Chemical Engineers. Mc Graw Hill Co. Inc. EE.UU.A., 1980. pp. 147-302.

APÉNDICE V.A. Cálculo del capital de inversión fija

A.1. Cálculo del costo de compra de equipo [(3) pg. 140-144 Tabla 4]

TANQUES DE ALMACENAMIENTO: $Y = 131.8 X^{0.57}$
 $X [=]$ gal rango $[100-25 \cdot 10^4]$
 $Y [=]$ US\$

$$X = 4000 \text{ L} = 1056.7 \text{ gal}$$

$$Y = 131.8 (1056.7)^{0.57} = 6975.34$$

Como son dos tanques: US\$ 13 950.76

REACTOR RCTA: $Y = 537.8 X^{0.47}$
X [=] gal rango [100-25000]
Y [=] US\$
X = 200 L = 52.8 gal
Y = 537.8 (52.8)^{0.47} = 3470.50
Como es un reactor: US\$ 3 470.50

SECADOR POR ASPERSIÓN: $Y = 142.1 X^{0.45}$
X [=] lb aire seco/h rango [14-300]
Y [=] US\$
X = 100 lb aire seco/h
Y = 142.1 (100)^{0.45} = 1128.74
Como es un secador: US\$ 1 128.74

CICLÓN DE FINOS: $Y = 331.4 + 16.8 X^{1.80}$
X [=] in de diámetro rango [6-120]
Y [=] US\$
X = 50 cm = 19.7 in
Y = 331.4 + 16.8 (19.7)^{1.80} = 3923.50
Como es un ciclón: US\$ 3 923.50

FILTRO PRENSA: $Y = 1763 X^{0.58}$
X [=] ft² rango [15-1500]
Y [=] US\$
X = 6.2 ft²
Y = 1763 (6.2)^{0.58} = 5079.72
Como es un filtro: US\$ 5 079.72

BOMBA CENTRÍFUGA: $Y = 1607 + 1348 X^{0.4}$
X [=] hp rango [0.1-20]
Y [=] US\$
X = 1 hp
Y = 1607 + 1348 (1)^{0.4} = 2955.00
Como son cuatro bombas: US\$ 11 820.00

PRENSA PARA HACER LADRILLOS: no se encontraron datos

HORNO: $Y = 40395 X^{0.38}$
X [=] MMBTU/h rango [0.5-3]
Y [=] US\$
X = 1 MMBTU/h
Y = 40395 (1)^{0.38} = 40395.00
Como es un horno: US\$ 40 395.00

COMPRESOR: $Y = 1130 X^{0.76}$

X [=] hp rango [100-23000]

Y [=] US\$

X = 1 hp

Y = $1130 (1)^{0.76} = 1130.00$

X = 3 hp

Y = $1130 (3)^{0.76} = 2604.30$

Como son uno de 1 hp y uno de 3 hp: US\$ 3 734.30

La suma de estas correlaciones de costo del equipo de proceso es de US\$ 83 502.52 (con un índice de precios del Chemical Engineering de 199).

A.2. Cálculo del costo de instalación del equipo comprado [(3) pg. 171,186 Tabla 11]

Para realizar el estimado del costo de instalación por equipo se utilizó la siguiente fórmula de proporcionalidad con el costo de compra del equipo:

$C_e = F P$ donde: C_e = costo de instalación del equipo de la unidad completa

F = factor de proporcionalidad total

P = precio estimado del equipo

Este factor de proporcionalidad incluye los siguientes puntos:

- costos de urbanización
- edificios
- cimentación
- estructuras
- instalación eléctrica
- carpintería
- pintura
- tubería
- aislamiento
- ingeniería
- supervisión
- honorarios del contratista
- gastos indirectos

TANQUES DE ALMACENAMIENTO: F = 3.5

P = US\$ 13 950.76

$C_e = 3.5 (13950.76) = \text{US\$ } 48\,827.66$

REACTOR RCTA: F = 4.34

P = US\$ 3 470.50

$C_e = 4.34 (3470.50) = \text{US\$ } 15\,061.97$

SECADOR POR ASPERSIÓN: F = 2.5
P = US\$ 1 128.74
Ce = 2.5 (1128.74) = US\$ 2 821.85

CICLÓN DE FINOS: F = 2.5
P = US\$ 3 923.50
Ce = 2.5 (3923.50) = US\$ 9 808.75

FILTRO PRENSA: F = 2.5
P = US\$ 5 079.72
Ce = 2.5 (5079.72) = US\$ 12 699.3

BOMBAS CENTRÍFUGAS (sin motor): F = 3.48
P = US\$ 2 955.00
Ce = 3.48 (2955.00) = US\$ 10 283.4

HORNO: F = 2.0
P = US\$ 40 395.00
Ce = 2.0 (40395.00) = US\$ 80 790.00

COMPRESOR (sin motor): F = 3.2
P = US\$ 3 734.30
Ce = 3.2 (3734.30) = US\$ 11 949.76

MOTORES: F = 8.5

Como no se había realizado el cálculo del costo de compra, se realiza a continuación: $Y = 928 + 78.4 X^{0.94}$

X [=] hp rango [0.9-250]

Y [=] US\$

X = 1 hp

Y = $928 + 78.4 (1)^{0.94} = 1006.4$

X = 3 hp

Y = $928 + 78.4 (3)^{0.94} = 1148.20$

Como son tres motores de 1hp y uno de 3 hp: US\$ 4 167.40

Ce = 8.5 (4167.40) = US\$ 35 422.90

La suma de estas proporcionalidades es de US\$ 227 665.59 (con un índice de precios del Chemical Engineering de 199).

Debido a que la fórmula utilizada en el inciso A.2. ya incluye varios de los términos a considerar, únicamente es necesario calcular:

-costos de instalación de los instrumentos y controles

Considerando que para una planta de procesamiento sólido-líquido es el 13% del costo de compra del equipo:

$$C_{IyC} = (13/100) \text{ US\$ } 83\,502.52 = \text{US\$ } 10\,855.33$$

Por lo tanto, el CAPITAL DE INVERSIÓN FIJA será de:

$$\begin{aligned} \text{CAPITAL DE INVERSIÓN FIJA} &= \text{US\$ } 83\,502.52 + \text{US\$ } 227\,665.59 \\ &+ \text{US\$ } 10\,855.33 \\ &= \text{US\$ } 322\,023.44 \end{aligned}$$

En abril de 1993 Chemical Engineering reporta un índice de precios de 358.7, por lo que el capital de inversión fija hasta el 30 de abril de 1993 en US\$ será de:

$$\begin{aligned} \text{CAPITAL DE INVERSIÓN FIJA} &= \text{US\$ } 322\,023.44 (358.7/199) \\ &= \text{US\$ } 580\,451.29 \end{aligned}$$

El cambio a N\$ el día 30 de abril de 1993 fue de N\$ 3.25 por US\$, por lo que el capital de inversión fija hasta el 30 de abril de 1993 en N\$ será de:

$$\begin{aligned} \text{CAPITAL DE INVERSIÓN FIJA} &= \text{US\$ } 580\,451.29 (3.25) \\ &= \text{N\$ } 1\,886\,466.70 \\ @ \text{ N\$} &= \mathbf{1\,890\,000.00} \end{aligned}$$

Si se considera que para una planta de procesamiento sólido-líquido el capital de inversión fija es 4.1 veces el costo del equipo de proceso [(4) pag. 181]:

$$\begin{aligned} \text{CAPITAL DE INVERSIÓN FIJA} &= (4.1) \text{ US\$ } 83\,502.52 \\ &= \text{US\$ } 342\,360.33 \\ &= \text{N\$ } 2\,005\,603.60 \\ @ \text{ N\$} &= \mathbf{2\,010\,000.00} \end{aligned}$$

Si se considera que para una planta de procesamiento sólido-líquido el costo del equipo de proceso es el 20% del capital de inversión fija [(2) pag. 19 Tabla 2]:

$$\begin{aligned} \text{CAPITAL DE INVERSIÓN FIJA} &= (100/20) \text{ US\$ } 83\,502.52 \\ &= \text{US\$ } 334\,010.08 \\ &= \text{N\$ } 1\,956\,686.44 \\ @ \text{ N\$} &= \mathbf{1\,960\,000.00} \end{aligned}$$

Considerando estos tres valores se tiene que el capital de inversión fija es de:
N\$ 1 950 000.00

Planeando que la planta se construirá en septiembre de 1993 y considerando una inflación anual del 9.9%. De abril a septiembre son 4 meses, que equivalen a 3.3%:

$$\begin{aligned}\text{CAPITAL DE INVERSIÓN FIJA} &= 1950000(1+0.033)^{0.33} \\ &= \text{N\$ } 1\,971\,000.00\end{aligned}$$

APÉNDICE V.B. Cálculo del capital de trabajo

Para un planta de procesamiento sólido-líquido y, debido a que se tiene que almacenar el producto terminado por un tiempo, se considera que el capital de trabajo es el 20% del capital de inversión fija [(4) pag. 180 Tabla 17].

$$\begin{aligned}\text{CAPITAL DE TRABAJO} &= (0.20) \text{ N\$ } 1\,960\,000 \\ &= \text{N\$ } 392\,000.00\end{aligned}$$

Planeando que la planta comenzará a operar en enero de 1994 y considerando una inflación anual del 9.9%. De abril a enero son 8 meses, que equivalen a 6.6%:

$$\begin{aligned}\text{CAPITAL DE TRABAJO} &= 392000(1+0.066)^{0.67} \\ &= \text{N\$ } 409\,000.00\end{aligned}$$

APÉNDICE V.C. Cálculo del capital de inversión preoperativa

Debido a que se tiene una tecnología nueva, estos gastos son mayores a los de una tecnología comprada. Por esto es que se consideran del 12% del capital de inversión fija [(4) pag. 176].

$$\begin{aligned}\text{CAPITAL DE INVERSIÓN PREOPERATIVA} &= (0.12) \text{ N\$ } 1\,960\,000.00 \\ &= \text{N\$ } 235\,200.00\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{CAPITAL DE INVERSIÓN PREOPERATIVA} &= 235200(1+0.066)^{0.67} \\ &= \text{N\$ } 245\,000.00\end{aligned}$$

APÉNDICE V.D. Cálculo de los costos de operación [(4) pag. 194-201]

* COSTOS DIRECTOS:

Los costos directos se evaluarán para procesar 2000L de ácido crómico en 2 meses hábiles (48 días = 768 h).

1) Materia prima:

La única materia prima de esta planta de procesamiento es el hidróxido de sodio o potasa, el cual se comprará en escamas a N\$4.00/kg. Para procesar 2000L de ácido crómico 1.6M se necesitan:

$$\begin{array}{r} 1.6 \text{ mol H}_2\text{CrO}_4 \quad 2 \text{ mol KOH} \quad 0.056 \text{ kg KOH} \\ \text{kg KOH} = 2000\text{L H}_2\text{CrO}_4 \frac{\text{-----}}{\text{L H}_2\text{CrO}_4 \quad \text{mol H}_2\text{CrO}_4 \quad \text{mol KOH}} \\ = 358.4 \text{ kg KOH} \end{array}$$

Como la potasa en escamas se compra en costales de 50 kg se comprarán 8 costales.

COSTO DE LA MATERIA PRIMA = N\$ 1 600.00

COSTO DE LA MATERIA PRIMA = $1600(1+0.066)^{0.67} = \text{N\$ } 1\ 670.00$

COSTO DE LA MATERIA PRIMA = $1600(1+0.075)^{0.75} = \text{N\$ } 1\ 690.00$

2) Mano de obra:

Considerando que se tienen 5 trabajadores por turno y se tienen 2 turnos, son, en 2 meses, 600 día-hombre. Si el salario por día-hombre es de N\$15.00 el

COSTO DE LA MANO DE OBRA = N\$ 9 000.00

Planeando que se comenzará a pagar en marzo de 1994 y considerando una inflación anual del 9.9%. De abril a marzo son 9 meses, que equivalen a 7.5%:

COSTO DE LA MANO DE OBRA = $9000(1+0.075)^{0.75} = \text{N\$ } 9\ 500.00$

3) Servicios:

- Electricidad: si se opera a una carga de 40 kWh todo el tiempo de operación de la planta, en 2 meses (768 h) se consumirán 30720 kWh. Si el costo por kWh es de N\$ 0.44 el COSTO DE LA ELECTRICIDAD será de = N\$ 13 500.00

- Agua: si se consumen 9000L/día de agua, en 48 días se consumirán 432000L de agua. Si el costo por m³ de agua es de N\$3.00 el COSTO DEL AGUA será de = N\$ 1300.00

- Gas: si se consumen 70L/h de gas, en 768 h se consumirán 53760L de gas. Si el costo por L de gas LP es de N\$0.38 el COSTO DEL GAS será de = N\$ 20 500.00

- Drenaje sanitario: si se generan 8900 L/día de aguas negras, en 48 días se generarán 427200L. Si el costo por m³ de drenaje sanitario es de N\$0.50 el COSTO DEL DRENAJE SANITARIO será de = N\$ 200.00

- Drenaje industrial: se generan 8000L en los dos meses de operación. El costo por tratar este desecho para que cumpla con los requerimientos de ecología es de N\$50.00 por m³. Por lo tanto, el **CÓSTO DEL DRENAJE INDUSTRIAL** será de = N\$200.00

El aire comprimido no se incluye debido a que el compresor se especificó como un equipo de proceso.

COSTO DE LOS SERVICIOS = N\$ 35 700.00

COSTO DE LOS SERVICIOS = $35700(1+0.075)^{0.75}$ = N\$ 37 700.00

4) Mantenimiento y reparación de planta:

Considerando que los gastos por mantenimiento y reparación de planta anuales son del 1% del capital de inversión fija, para 2 meses será del 0.17%:

COSTO DE MANTENIMIENTO Y REPARACIÓN DE PLANTA

= (0.0017) N\$ 1971000

= N\$ 3350.00

5) Suministros de operación:

Considerando que los gastos por suministros de operación anuales son del 15% de los costos de mantenimiento y reparación de planta, para 2 meses será del 2.5%:

COSTOS DE SUMINISTROS DE OPERACIÓN = (0.025) N\$3350.00

= N\$ 80.00

6) Cargos de laboratorio:

Considerando que los cargos de laboratorio son del 20% de la mano de obra:

CARGOS DE LABORATORIO = (0.20) NPS\$9500 = N\$ 1 900.00

* **COSTOS FIJOS:**

1) Depreciación:

Considerando una depreciación anual de la maquinaria y equipo del 10%, para los 2 meses será del 1.67%.

DEPRECIACIÓN DE LA MAQUINARIA Y EQUIPO = (0.0167) N\$495300

= N\$ 8 300.00

Considerando una depreciación anual del edificio del 3%, para 2 meses será del 0.5%. Como los edificios para una planta de procesamiento sólido-líquido son el 47% del costo de compra del equipo:

$$\text{COSTO DE LOS EDIFICIOS} = (0.47) \text{ N\$}495300 = \text{N\$} 232 800.00$$

$$\begin{aligned} \text{DEPRECIACIÓN DE LOS EDIFICIOS} &= (0.005) \text{ N\$}232 800 \\ &= \text{N\$} 1 200.00 \end{aligned}$$

$$\text{DEPRECIACIÓN} = \text{N\$} 9 500.00$$

2) Impuestos:

Considerando que los impuestos locales son del 3% del capital de inversión fija:

$$\text{IMPUESTOS} = (0.03) \text{ N\$}1971000 = \text{N\$} 59 100.00$$

3) Seguros:

Considerando que la tasa anual del seguro es del 1% del capital de inversión fija, para 2 meses será del 0.17%:

$$\text{SEGUROS} = (0.0017) \text{ N\$}1971000 = \text{N\$} 3 350.00$$

* COSTOS INDIRECTOS DE LA PLANTA:

Considerando que los costos indirectos de la planta son el 30% del costo de mano de obra, supervisión y mantenimiento:

$$\text{COSTOS INDIRECTOS} = (0.3) \text{ N\$}12850 = \text{N\$} 3 855.00$$

* CONTINGENCIA: [(4) pag. 206]

Los factores imprevistos también deben ser tomados en cuenta y se tomará un factor de contingencia del 1% del costo total de producción.

Entonces, los costos de operación de la planta son:

$$\text{COSTOS DE OPERACIÓN} = \text{N\$} 127 000.00$$

APÉNDICE V.E. Cálculos de los gastos generales [(4) pag. 203-206]

* GASTOS ADMINISTRATIVOS:

Considerando que los gastos administrativos son del 25% de la mano de obra:

GASTOS ADMINISTRATIVOS = (0.25) N\$ 9500 = **N\$ 2 400.00**

*** GASTOS DE DISTRIBUCIÓN Y EMPACADO:**

Considerando que los gastos de distribución y empaqueo son 5 veces el costo de la materia prima:

GASTOS DE DISTRIBUCIÓN Y EMPACADO = (5) N\$1670
= **N\$ 8 300.00**

*** GASTOS DE INVESTIGACIÓN:**

Se considerará que por cada nuevo peso vendido el 2% se utilizará para gastos de investigación.

Entonces, los gastos generales de la planta son:

GASTOS GENERALES = **N\$ 10 800.00**

APÉNDICE V.F. Cálculo del estado financiero

*** ESTADO DE RESULTADOS**

- Costo de lo vendido

Si el precio del cromato es N\$20.50/kg en abril de 1993, en marzo de 1994 será de N\$ 21.64. El precio del ladrillo en abril de 1993 es N\$2.50/ladrillo, en marzo de 1994 será de N\$ 2.64.

$$\text{kg K}_2\text{CrO}_4 = 2000\text{L H}_2\text{CrO}_4 \frac{1.6 \text{ mol H}_2\text{CrO}_4 \text{ mol K}_2\text{CrO}_4 \text{ 0.194 kg K}_2\text{CrO}_4}{\text{L H}_2\text{CrO}_4 \text{ mol H}_2\text{CrO}_4 \text{ mol K}_2\text{CrO}_4}$$

= 620.8 kg

$$\text{ladrillos} = 2000\text{L H}_2\text{CrO}_4 \frac{16 \text{ kg Cr(OH)}_3 \text{ ladrillo}}{50\text{L H}_2\text{CrO}_4 \text{ 3 kg}} = 213 \text{ ladrillos}$$

Venta neta = 620.8 (N\$21.64) + 213 (N\$2.64) = **N\$ 14 000.00**

- Gastos administrativos y comerciales

GAC = N\$ 2400 + N\$ 8300 = **N\$ 10 700.00**

- ISR y PTU

Si se tienen utilidades, estas causan la mitad con ISR y PTU.

ISR-PTU = (0.5) N\$ 3300.00 = **N\$ 1650.00**

*** BALANCE**

- Efectivo y bancos

| | | |
|---------------------------|-----|-------------|
| | N\$ | 2 639 500.0 |
| ventas producto terminado | | 14 000.0 |
| depreciación | | 9 500.0 |
| planta | | 2 059 000.0 |
| materia prima | | 1 690.0 |
| mano de obra | | 9 500.0 |
| servicios | | 37 700.0 |
| mantenimiento | | 3 350.0 |
| suministros | | 80.0 |
| laboratorio | | 1 900.0 |
| seguros | | 3 350.0 |
| costos indirectos | | 3 850.0 |

N\$ 542 580.0

- Inventario de materia prima

$$\text{IMP} = 400 - 360 = 40 \text{ kg KOH (N\$4/kg)}(1+0.075)^{0.75} = \text{N\$ 169.00}$$

- Activo fijo bruto

$$\text{AFB} = \text{capital de inversión fija} = \text{N\$}1950000(1+0.075)^{0.75} \\ = \text{N\$ 2 059 000.00}$$

- Capital social

$$\text{CS} = \text{N\$ 2 639 500.00}$$

AGRADECIMIENTOS

- Al Ing. Juan Cristóbal Mata Sandoval, con quien comencé a desarrollar este trabajo.
- A la M. en C. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz por su valiosa asesoría y a la Dra.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez por su supervisión técnica.
- Al Ing. Celestino Montiel Maldonado, a la Dra. Silvia Elena Castillo Blum y al Dr. Joan Genescá Llongueras por sus atinadas observaciones, recomendaciones y correcciones a este trabajo.
- A la Secretaría Administrativa de la Facultad de Química, en especial a la Lic. Yoselinda Monsalvo, por su apoyo logístico, la compra de los accesorios y del trasvasado del contenido de los tambores realizado por el cuerpo de bomberos de la Ciudad Universitaria.
- Al Sr. Filiberto Chávez y su personal por la ayuda brindada para el transporte de los diversos tambores dentro de la Ciudad Universitaria.
- Al personal del taller del Laboratorio de Ingeniería Química, en especial a Alejandro, Herminio y Willy, así como a los Ings. Ricardo Pérez Camacho y Jesús Torres Merino, por su valiosa ayuda e inventiva en la realización del escalamiento a nivel de planta piloto.
- A las autoridades de la Facultad de Química por su valiosa colaboración para finalizar la experimentación a nivel de planta piloto.
- Al personal del Departamento de Pasantes, en especial a la Sra. Silvia Aguilar, por su valiosa ayuda para la realización de los trámites administrativos de titulación.
- Al Sr. Manuel Enrique Delgado Casillas por el donativo de los primeros 7 frascos con capacidad de 1 galón cada uno para el envasado de los productos finales.

- A Herdez, S.A. de C.V., en especial a los Ings. Armando Quintanilla y J. Rafael de Regil, por el donativo de 36 frascos con capacidad de 1 galón cada uno para el envasado de los productos finales.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales, en especial al Ing. Jesús Camacho, Secretario Técnico y al Sr. Ismael, por permitir el uso del horno para cerámica del Taller de Laminado de este instituto.
- A la Q. Susana Santiago del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología y a la Q.F.B. Landy Ramírez del PIQAYQA-FQ por su colaboración en la realización de las determinaciones por espectrofotometría por absorción atómica.
- A la M. en C. Margarita Portilla del Departamento de Fisicoquímica por la realización de los análisis térmicos diferenciales.
- Al Dr. Rufino Lozano del Instituto de Geología por la realización de los análisis por difracción de rayos X.
- A la Dirección General del Personal Académico (DGAPA) por el apoyo económico otorgado para la realización de esta tesis.
- Al subprograma 127 "Formación básica para la investigación" de la FQ por el apoyo brindado.
- A todas aquellas personas que pusieron un granito de arena para que fuera posible concluir mis estudios universitarios.