

26  
2es.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

ESTUDIO DE LOS RESIDUOS DEL CROMO  
GENERADOS EN QUIMICA ORGANICA  
EXPERIMENTAL: ALTERNATIVAS DE REUSO.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**Q U I M I C O**  
**P R E S E N T A :**  
**MIGUEL ANGEL MARTINEZ SUAREZ**



MEXICO, D. F.

1997

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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

## **Jurado asignado**

|                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| <b>Presidente</b>       | <b>Profesor</b>                   |
| <b>Vocal</b>            | <b>Elvira Santos Santos</b>       |
| <b>Secretario</b>       | <b>Helio Flores Ramírez</b>       |
| <b>Primer suplente</b>  | <b>Fernando León Cedeño</b>       |
| <b>Segundo suplente</b> | <b>José Gustavo Ávila Zarraga</b> |
|                         | <b>Blas Flores Pérez</b>          |

**Sitio donde de desarrollo el tema: Laboratorio de Optimización, Minimización y Manejo Adecuado de Residuos Peligrosos. Facultad de Química. Edificio A 2º piso. Anexo del laboratorio 2D.**

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>Asesor del tema:</b>    | <br>-----<br><b>Dra. Elvira Santos Santos</b>    |
| <b>Supervisor técnico:</b> | <br>-----<br><b>Q. Irma Cruz Gavilán García</b>  |
| <b>Sustentante:</b>        | <br>-----<br><b>Miguel Ángel Martínez Suárez</b> |

## AGRADECIMIENTOS:

*A mi madre:*

*A quien podría agradecer esto si no es principalmente a ti que  
eres más que mi madre, mi amiga. Te agradezco todo tu apoyo y  
los ánimos que me diste cuando pensaba que no lograría lo que ahora  
es una realidad. Gracias a ti y a "DIOS" por lo que ahora soy.  
Tu apoyo incondicional ha sido el principal factor para que lograra  
la culminación de este trabajo.*

**QUIERO AGRADECER MUY  
PROFUNDAMENTE A LA DRA.  
ELVIRA SANTOS POR SU  
PACIENCIA Y POR SUS  
CONSEJOS ASI COMO POR  
TODAS LAS OPORTUNIDADES  
BRINDADAS.**

**A TODAS AQUELLAS PERSONAS  
QUE DE UNA U OTRA MANERA  
COLABORARÓN EN LA  
REALIZACIÓN DE ESTE  
TRABAJO.MUY  
PARTICULARMENTE A:  
DR JULIO LANDGRAVE  
ING. EUSEBIO DEL CUETO  
M en C Mª DEL RAYO SALINAS  
Q. EVA F. LEJARAZO  
MIL GRACIAS POR SUS CONSEJOS**

**UN AGRADECIMIENTO ESPECIAL  
AL PROF. FERNANDO LEON POR  
SU PACIENCIA AL REVISAR ESTE  
DOCUMENTO.**

**AL JURADO POR LA REVISIÓN DEL TRABAJO.**

**MAESTRA IRMA GAVILAN, GRACIAS POR SU PACIENCIA.**

---

## **DEDICATORIA**

**QUIERO DEDICAR ESTE TRABAJO A MIS AMIGOS QUE FORMARÓN GRAN PARTE DE MI VIDA COMO ESTUDIANTE, MUY PARTICULARMENTE A:**

**MARCO ANTONIO, (GRACIAS POR HACER MI CIRCULO DE AMIGOS MÁS GRANDE).**

**ARTURO GAVILAN (GRACIAS POR SER COMO ERES)**

**JOSE LUIS ANGELES, REINA, ALEJANDRO MENDIETA, A LOS TRUCHOS (BLANCA, PEPE, DAVID, JORGE, JAVIER, PERFECTO, RICARDO FIGUEROA, MARI PAZ), RODRIGO, OLGA, MARIA DE LA LUZ, RUTH VILLANUEVA, EDUARDO, ETC. ESPERO NO OMITIR A NADIE PERO EN CASO DE SER ASÍ, NO ES DE MALA FE.**

**MENCIÓN ESPECIAL EN ESTE TRABAJO MEREcen TRES DE MIS MEJORES AMIGOS FRANCISCO, DANIEL Y JESUS.**

# CONTENIDO.

## CONTENIDO.

| CAPITULO | CONTENIDO  | Pagina |
|----------|--|--------|
|          | CONTENIDO  | I      |
|          | INTRODUCCIÓN   | 1      |
| 1        | ANTECEDENTES   | 4      |
| 1.1      | El laboratorio de Optimización, Minimización y Manejo Adecuado de Residuos Peligrosos.                                   | 5      |
| 1.2      | Conceptos básicos y legislativos   | 9      |
| 1.3      | El cromo, sus propiedades y su peligrosidad para los seres vivos   | 14     |
| 1.3.1    | Toxicidad de los compuestos de cromo para los seres vivos  | 15     |
| 1.4      | Generación de residuos de cromo en la enseñanza de la química orgánica experimental                                      | 19     |
| 1.4.1    | Descripción de prácticas que usan reactivos de Cr (VI) en su desarrollo  | 19     |
| 1.4.2    | Ubicación de estas prácticas dentro de los planes de estudios  | 20     |
| 1.4.3    | Aspectos teóricos y prácticos de la realización del experimento "Obtención de <i>n-butiraldehído</i> "                   | 21     |
| 1.4.3.1  | Desarrollo de la práctica  | 21     |
| 1.4.3.2  | Aspectos teóricos de la oxidación de alcoholes y la obtención de aldehídos   | 21     |
| 1.4.4    | Manejo y tratamiento que se hace a los residuos de cromo en el departamento de química orgánica                          | 27     |
| 1.5      | Las sales de cromo como parte fundamental de algunos procesos industriales   | 29     |
| 1.5.1    | La industria del cromado de metales  | 29     |
| 1.5.2    | Industria del curtido de pieles  | 33     |
| 1.6      | Los problemas de contaminación de suelos y aguas asociados con las actividades de cromado de metales y curtido de pieles | 38     |
| 1.6.1    | La industria del cromado de metales  | 38     |
| 1.6.2    | La industria del curtido de pieles   | 39     |
| 2        | PARTE EXPERIMENTAL   | 43     |
| 2.1      | Primer tratamiento. Obtención de sales de cromo a partir de $\text{Cr}(\text{OH})_3$                                     | 44     |

|                | <b>Contenido</b>  |           |
|----------------|---|-----------|
| <b>2.1.1</b>   | <b>Elección del agente reductor apropiado</b>   | <b>44</b> |
| <b>2.1.2</b>   | <b>Elección de la base para precipitar el Cr(OH)<sub>3</sub></b>  | <b>45</b> |
| <b>2.1.3</b>   | <b>Redisolución del Cr(OH)<sub>3</sub> en ácido sulfúrico para obtener sulfato de cromo</b>                                   | <b>45</b> |
| <b>2.2</b>     | <b>Descripción de las técnicas empleadas en la 1ª etapa</b>   | <b>45</b> |
| <b>2.2.1</b>   | <b>Reducción del Cr (VI)</b>  | <b>45</b> |
| <b>2.2.2</b>   | <b>Obtención del hidróxido de cromo</b>   | <b>46</b> |
| <b>2.2.3</b>   | <b>Redisolución del hidróxido de cromo en soluciones de ácido sulfúrico. Obtención del sulfato de cromo</b>                   | <b>47</b> |
| <b>2.3</b>     | <b>Segundo tratamiento de los residuos. Cuantificación del Cr (VI) residual y propuesta de un nuevo agente reductor</b>       | <b>48</b> |
| <b>2.3.1</b>   | <b>Metodo colorimétrico para la cuantificación del Cr (VI) remanente en los residuos a los que se les hará el tratamiento</b> | <b>49</b> |
| <b>2.3.2</b>   | <b>Criterios para la elección del método colorimétrico de cuantificación de Cr (VI)</b>                                       | <b>51</b> |
| <b>2.4</b>     | <b>Descripción de las técnicas empleadas en esta etapa</b>  | <b>52</b> |
| <b>2.4.1</b>   | <b>Cuantificación de Cr(VI)</b>   | <b>52</b> |
| <b>2.4.2</b>   | <b>Reducción del Cr (VI) presente en los residuos</b>   | <b>55</b> |
| <b>2.4.3</b>   | <b>Neutralización y cristalización del sulfato de cromo</b>   | <b>56</b> |
| <b>2.5</b>     | <b>Reoxidación de los residuos de Cr (III) a compuestos de Cr (VI)</b>  | <b>57</b> |
| <b>3</b>       | <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>   | <b>58</b> |
| <b>3.1</b>     | <b>Primer tratamiento de los residuos. Obtención de sulfato de crom a partir de hidróxido de cromo</b>                        | <b>59</b> |
| <b>3.1.1</b>   | <b>Cantidad empleada de reductores; elección del mejor reactivo</b>   | <b>59</b> |
| <b>3.1.2</b>   | <b>Costo de los reductores</b>  | <b>60</b> |
| <b>3.1.3</b>   | <b>Uso de bases para precipitar el Cr(OH)<sub>3</sub></b>   | <b>63</b> |
| <b>3.1.4</b>   | <b>Cantidad empleada de bases y costo de las mismas</b>   | <b>63</b> |
| <b>3.1.4.1</b> | <b>Lejía de sosa</b>  | <b>63</b> |
| <b>3.1.4.2</b> | <b>Cal</b>  | <b>65</b> |
| <b>3.1.5</b>   | <b>Elección del tratamiento más adecuado</b>  | <b>67</b> |
| <b>3.2</b>     | <b>Tratamiento a los residuos de cromo</b>  | <b>69</b> |

|       | <u>Contenido</u>   |
|-------|--|
| 3.2.1 | Reducción del Cr (VI) contenido en los residuos 69                               |
| 3.2.2 | Precipitación del Cr (III) de los residuos como hidróxido 70                     |
| 3.2.3 | Redisolución del hidróxido de cromo obtenido en soluciones de ácido sulfúrico 72 |
| 3.2.4 | Problemas presentados al redissolver el hidróxido de cromo 72                    |
| 3.2.5 | Obtención del sulfato de cromo 74  |
| 3.3   | Análisis de los primeros resultados 74   |
| 3.4   | Segundo tratamiento de residuos 76   |
| 3.4.1 | Cuantificación del Cr (VI) contenido en los residuos 76                          |
| 3.4.2 | Reducción del cromo residual. Uso de sacarosa como reductor 88                   |
| 3.4.3 | Cristalización del sulfato de cromo 90   |
| 3.5   | Análisis de los resultados obtenidos con el segundo tratamiento 91               |
|       | CONCLUSIONES 93  |
|       | BIBLIOGRAFIA 97  |
|       | ANEXO 1 101  |
|       | ANEXO 2 102  |
|       | ANEXO 3 118  |

# INTRODUCCIÓN.

## INTRODUCCIÓN:

La enseñanza de química orgánica en la Facultad de Química de la UNAM, requiere la integración de una parte experimental y una parte teórica. En química orgánica, uno de los grupos funcionales más importantes es el hidroxilo (alcoholes), y dentro de sus reacciones, la oxidación es una de las más importantes.

Existen dos formas principales de realizar esta reacción: la oxidación biológica de alcoholes de cadena corta (etanol principalmente) para producir ácidos carboxílicos (ácido acético en el caso del etanol que se vende como vinagre) y la oxidación con reactivos inorgánicos. En el laboratorio se emplean diferentes oxidantes que permiten obtener aldehídos o ácidos carboxílicos a partir de alcoholes primarios y cetonas a partir de alcoholes secundarios. Estas oxidaciones se llevan a cabo en medio ácido o básico y valiéndose de la ayuda de reactivos inorgánicos como lo son el dicromato de potasio, el permanganato de potasio, el hipoclorito de sodio y reactivos muy específicos que permiten obtener de manera selectiva algún producto. De los métodos mencionados anteriormente uno de los más empleados es el dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) en medio ácido.

En el curso de química orgánica de compuestos con Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno y Azufre clave 1645 para la carrera de Química, se efectúa en el curso de la enseñanza experimental la práctica de "Oxidación de Alcoholes: Obtención de *n*-butiraldehído".

Al realizar ésta práctica, uno de los residuos que se generan, contienen sales de Cr (VI) y Cr (III), además de contener materia orgánica. Todos estos residuos se encuentran en medio ácido.

El cromo en sus diferentes estados de oxidación es considerado como una especie potencialmente peligrosa por su toxicidad, dados los daños que representa en la salud, por lo que, no debe desecharse al drenaje pues el impacto que puede causar al suelo y a los mantos acuíferos es irreversible.

Lo anterior indica que los residuos generados durante el desarrollo de la práctica, deben ser desechados con responsabilidad, mediante un tratamiento que en el mejor de los casos nos permita reciclar ó reutilizar este tipo de compuestos.

Actualmente, el Laboratorio de Optimización, Minimización y Manejo adecuado de Residuos Peligrosos (LOMyMARP) de la Facultad de Química de la UNAM, es el encargado de realizar el tratamiento a los residuos de cromo que se generan en el desarrollo de las prácticas de química orgánica. En cuanto a los residuos de cromo, el tratamiento que se venía realizando tradicionalmente consistía en transformar todo el Cr (VI) a Cr (III) que es menos tóxico y transformar después este último en una sal insoluble como lo indica la literatura, lo cual permita manejar el cromo en forma sólida para mandarlo posteriormente a confinamiento controlado.

La peligrosidad potencial de los residuos de cromo justifica el que la ley exija su confinamiento; es conveniente también mencionar que los costos por concepto de confinación, resultan ser muy elevados, dadas las características de empaque que se requieren para disminuir los riesgos durante el traslado de los residuos desde el sitio en que se generan hasta el sitio en que se confinan. Estos factores ubican esta práctica como poco rentable y poco deseable para cualquier empresa que genere algún residuo peligroso. Bastarían estas dos características en contra para evitar en la medida de lo posible, el confinamiento de desechos en cementerios controlados.

En el Laboratorio de Optimización, Minimización y Manejo adecuado de Residuos Peligrosos, siempre en búsqueda de optimizar los métodos de tratamiento, surge la interrogante ¿Existe o se puede desarrollar una metodología más adecuada para disponer de los residuos de las sales de cromo generadas durante el desarrollo de la enseñanza de química orgánica experimental en la Facultad de Química en particular y en general en cualquier sitio académico o industrial?

Este trabajo pretende dar respuesta a la interrogante anterior. Por esta razón, su objetivo fue investigar y proponer una alternativa que permita evitar el confinamiento de los residuos de cromo mediante el desarrollo de un método que permita su reuso primero dentro de la propia Facultad, dejando abierta la posibilidad de reutilizar estos residuos en algún otro sector industrial que así lo permita.

## **ANTECEDENTES.**

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 EL LABORATORIO DE OPTIMIZACIÓN, MINIMIZACIÓN Y MANEJO ADECUADO DE RESIDUOS PELIGROSOS.

En el año de 1988, se inicia la clasificación, tratamiento y disposición de los residuos provenientes de las prácticas de Química Orgánica; desde entonces y hasta la fecha, las actividades del laboratorio de tratamiento de residuos se han venido realizando con base en un plan de trabajo bien definido que puede representarse esquemáticamente según el diagrama de la Figura 1

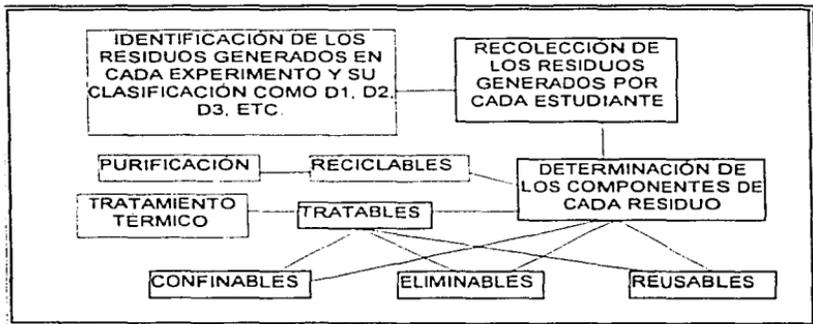


Figura 1. Estrategia de trabajo en el laboratorio

Para poder realizar todo el trabajo mostrado en la figura 1, se requiere de la colaboración de muchas personas:

- Alumnos prestadores de servicio social
- Profesores
- Alumnos inscritos en los cursos experimentales de Química Orgánica
- Tesistas
- Personal de apoyo
- Sector industrial

El papel que juega cada uno de los sectores mencionados anteriormente, se describe a continuación.

1.- Los alumnos prestadores de servicio social tienen a su cargo la recolección en

recipientes etiquetados adecuadamente, el reuso, reciclado y tratamiento de los residuos generados durante la realización de las prácticas de química orgánica. Para poder realizar estas actividades, los alumnos cuentan con el material y el equipo de laboratorio necesarios. Además, disponen de manera fácil y rápida de la información necesaria para poder realizar los tratamientos adecuados a cada residuo.

Los prestadores desarrollan los diagramas ecológicos que sirven de apoyo didáctico para los alumnos. En estos diagramas se señalan los puntos de generación de cada residuo y el número de contenedor en el cual se deberá depositar el residuo. Un ejemplo de diagrama ecológico se presenta en la figura 2. Estos diagramas se colocan cada mañana en los distintos laboratorios antes de que se inicie la sesión experimental.

2.- Los profesores de enseñanza experimental deben enfatizar a sus estudiantes la importancia de no tirar a la basura o al drenaje los residuos peligrosos, e inducirlos a coleccionarlos adecuadamente sin mezclarlos.

3.- Los alumnos inscritos cada semestre en los cursos experimentales de química orgánica, juegan un papel muy importante en la recolección de los residuos, pues de su educación y concientización depende que los residuos no se mezclen y sobre todo, que no sean desechados por el drenaje. Para poder coleccionar todos los residuos, los alumnos cuentan con los recipientes necesarios y con los diagramas anteriormente mencionados. Además, cada recipiente cuenta con una etiqueta que permite identificar fácil y rápidamente el residuo que debe ser colocado en cada contenedor. Un ejemplo de etiqueta es el mostrado en la figura 3.

4.- Los alumnos tesistas dentro de las actividades que se realizan y que constituyen el trabajo de esta tesis, se encuentran el desarrollo de nuevos tratamientos de residuos; la optimización de los ya existentes. Así mismo, pueden prestar servicios a otras Dependencias o Instituciones para el mejor manejo de los residuos peligrosos dentro y fuera de la UNAM, para extender la aplicación de la metodología desarrollada en el LOMyMARP.

5.- El personal de apoyo es muy importante para poder auxiliar a los jefes de laboratorio en la orientación de los alumnos tesistas y prestadores de servicio social en la mejor manera de realizar los tratamientos a todos los residuos. Parte de este personal está capacitado para poder operar los distintos equipos con que cuenta el laboratorio.

6.- El apoyo que se recibe del sector industrial, permite hacer una mejor disposición final de los residuos que se generan en los laboratorios de química orgánica y en algunas otras dependencias de la UNAM.

Como parte de los trabajos de investigación que realizan los alumnos tesistas, se desarrolla este trabajo que pretende contribuir a optimizar el tratamiento de los

residuos de cromo que son generados en la realización de las prácticas de química orgánica buscando eliminar el confinamiento para este tipo de residuos

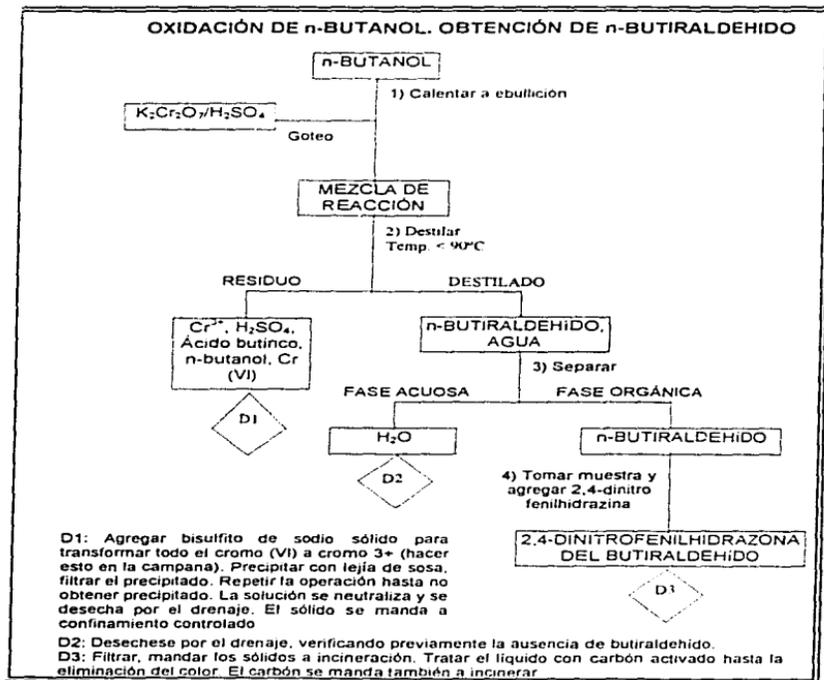


Figura 2. Muestra de un diagrama ecológico empleado en el departamento de química orgánica.

LABORATORIO DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS

\_\_\_ SEM 199\_\_\_                      LABORATORIO\_\_\_

NOMBRE DE LA ASIGNATURA: \_\_\_\_\_

NOMBRE DEL EXPERIMENTO: \_\_\_\_\_

RESIDUO: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

FECHA: \_\_\_\_\_

Figura 3. Muestra de una etiqueta para clasificar los residuos.

## 1.2 CONCEPTOS BÁSICOS Y LEGISLATIVOS.

Para poder desarrollar de manera adecuada cada uno de los temas contenidos en este documento, es necesario definir algunos términos empleados de manera común a lo largo del mismo. Algunos de los más importantes son mencionados a continuación

Como una preocupación primordial de muchos países (incluido el nuestro), por el cuidado al medio ambiente, se han desarrollado trabajos que tienen por objetivo disminuir la cantidad de materiales peligrosos que son descargados indiscriminadamente con la consecuente contaminación de suelos, aguas y de todo el entorno ecológico. Por ello es necesario definir los términos contaminante, medio ambiente, residuo, residuo peligroso y toxicidad de residuos peligrosos (1)

**Industria:** Conjunto de actividades económicas que tienen por objeto la transformación de materias primas en productos semielaborados, o de éstos en acabados, por medio de un proceso mecánico con división del trabajo y especialización teniendo como finalidad primordial la obtención de bienes de consumo (Figura 4)

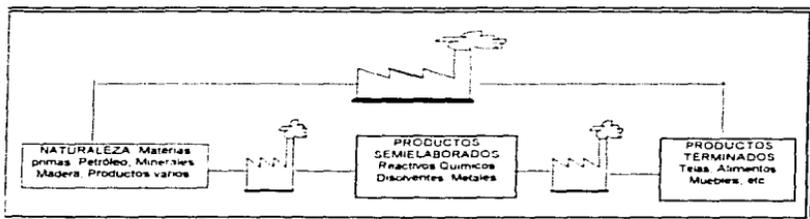


Figura 4. La industria.

**Contaminante:** Toda materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición o condición natural (29). Generalmente los contaminantes son introducidos en el ambiente en cantidades significativas bajo la forma de aguas residuales, residuos sólidos, descarga accidental, como consecuencia inevitable de algún desastre natural o como producto de un proceso de manufactura u otra actividad humana. Una sustancia contaminante, puede ser un sólido, semi-sólido, líquido, gas o partículas submoleculares (1)

Los contaminantes pueden ser clasificados siguiendo varios criterios:

- ♦ **Naturales o sintéticos:** todos aquellos compuestos químicos que se producen de manera natural (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, etc.), o de manera sintética (DDT, Hidrocarburos clorados, etc.), y que pueden causar algún trastorno en el medio ambiente. Algunas sustancias sintéticas no son biodegradables y pueden ser tóxicas y acumularse en los sistemas biológicos.
- ♦ **Según el efecto:** un contaminante puede afectar al hombre, un ecosistema completo o a un simple individuo, o el componente de un ecosistema, un órgano dentro de un individuo, un sistema bioquímico o celular.
- ♦ **Según sus propiedades:** por ejemplo toxicidad, persistencia, movilidad o propiedades biológicas.
- ♦ **Control:** la facilidad con que un contaminante puede ser removido del aire, o el agua, es un factor muy importante. Por ejemplo, muchas partículas pueden ser removidas fácilmente de un flujo gaseoso, pero el dióxido de azufre no se puede remover sin un gasto muy grande de recursos. Así mismo los atributos ambientales del sistema en que un contaminante va a ser descargado deben ser tomados en cuenta.

**Medio Ambiente:** todo aquello que rodea un organismo incluyendo otros seres vivos, el clima, el suelo, etc.; en otras palabras, las condiciones necesarias para el desarrollo o el crecimiento (1). La definición aceptada en la ley general del equilibrio ecológico y la protección al ambiente es la siguiente: **el conjunto de elementos naturales o inducidos por el hombre que interactúan en un espacio y tiempo determinados.** (29)

**Residuo:** cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización, control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó (29)

**Clasificación de residuos:** según UK EPA (United Kingdom Environmental Protection Act), un residuo se define como: (1)

- a) Cualquier sustancia que constituye un material de desperdicio o un efluente o un exceso de sustancias no deseadas, derivadas de la aplicación de cualquier proceso.
- b) Cualquier sustancia o artículo que requiere ser desechado por rompimiento, por agotamiento, por contaminación o por daño irreparable; pero no incluye aquellas sustancias que sean explosivas.

Hay innumerables clasificaciones para residuos. Sin embargo, pueden clasificarse de la siguiente manera:

- i. **Por su origen.** Ejemplos residuos hospitalarios, sólidos urbanos o domésticos,

- industriales, nucleares, de la agricultura, etc
- ii. **Por su forma.** Ejemplo líquidos, sólidos, gases, semi-sólidos.
  - iii. **Por sus características.** Ejemplos tóxico, reactivo corrosivo, reactivo, inflamable, cancerígeno, tóxico, etc
  - iv **Por su definición legal.** Especial, controlado, doméstico o industrial

**Residuos peligrosos.** Todos aquellos residuos, en cualquier estado físico que por sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, reactivas, explosivas, inflamables, biológico infecciosas o irritantes, representan un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente

Una de las condiciones adversas de la presencia de contaminantes es la toxicidad que éstos representan para los seres vivos, la toxicidad se define como la alteración de los procesos biológicos normales por acción de algún componente extraño. Según la UK EPA, hay tres mecanismos principales por los que el organismo humano es afectado por contaminantes tóxicos.

- 1) Su influencia sobre la acción enzimática .
- 2) Pueden combinarse químicamente con los constituyentes de las células. Por ejemplo la acción del monóxido de carbono (CO) sobre la hemoglobina al interferir en el transporte de oxígeno a los pulmones
- 3) Acción secundaria debido a su presencia. Por ejemplo: la fiebre de heno, es transportada por el polen y el sistema reacciona produciendo histamina.

Dos de las industrias a las que se hace referencia en este trabajo, son la del curtido de pieles y la dedicada al cromado de metales, por lo que se presentan breves descripciones de algunos procesos usados en ambas, teniendo en cuenta que más adelante se describirán con detalle las operaciones de mayor importancia para los dos casos.

**Curtido de Pieles.** Conjunto de procesos fisicoquímicos por medio de los cuales, las pieles de algunos animales son transformados en productos que difícilmente se degradan.

**Curtido al Cromo.** Es el proceso de curtido de pieles en el cual, se emplea como agente curtiente una sal de cromo (generalmente el sulfato básico de cromo).

**Galvanoplastia.** Es el nombre genérico de la operación mediante la cual se revisten diferentes superficies (moldes), con una capa de un metal, sin que exista una unión íntima aprovechando las propiedades electroquímicas del material que se va a recubrir y de las soluciones utilizadas para lograr este objetivo. Tomemos como ejemplo el cromado de metales.

En este proceso, el cátodo es la superficie por recubrir, mientras que el ánodo es generalmente una barra de plomo. A pesar de que más adelante se aborda de manera más amplia el proceso del cromado de metales, es conveniente presentar un diagrama que ejemplifica el proceso.

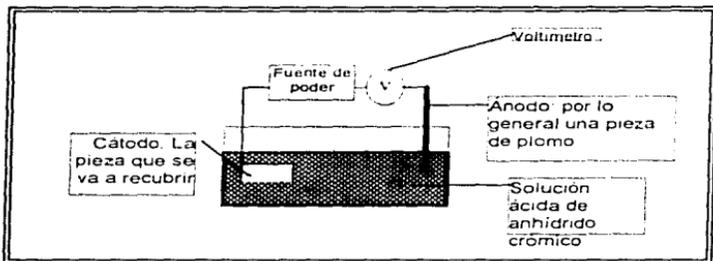


Figura 5 Partes principales de una cromadora

**Residuos de cromo.** (1) Los cromatos y el ácido crómico, son residuos comunes de ciertas industrias como son la galvanoplastia y el curtido de pieles. Los cromatos son solubles en agua y son tóxicos. Las aguas residuales que los contienen, deben recibir tratamiento como en el caso del ión hexavalente, el cual debe ser reducido al estado trivalente para formar un producto insoluble antes de ser liberado al medio ambiente. Los cromatos actúan como irritantes de los ojos, nariz y garganta, y puede causar dermatitis. Por exposición prolongada hay daño en hígado y riñones, además de estar catalogado como uno de los más fuertes agentes causantes de efectos cancerígenos en distintas partes del cuerpo, ya que el cromo hexavalente puede causar desórdenes en los cromosomas.

Con el objeto de no permitir las descargas en cuerpos receptores y la red de alcantarillado de aguas residuales de las industrias que usan sales de cromo en sus procesos, se reglamentó la cantidad máxima permisible de iones de cromo mediante la implantación de leyes que regulan dichas actividades.

**Legislación.** Dentro de las clasificaciones que se pueden hacer de residuos peligrosos, debemos tener en cuenta a los metales pesados y su conjunto de sales que resultan ser tóxicos para la salud, en su caso particular, la ley tiene establecidos unos límites que determinan la concentración máxima permitida de residuos de cromo que pueden ser desechados a los cuerpos receptores y a las alcantarillas cuando éstos provienen de la industria de la galvanoplastia y del curtido de pieles según las Normas Oficiales Mexicanas NOM-066-ECOL-1994 y NOM-CCA-021-

ECOL/1993 respectivamente: (2a y 2b)

| Sector industrial | Parámetro   |         | Promedio diario permitido |
|-------------------|-------------|---------|---------------------------|
|                   | Cromo total | Cr (VI) |                           |
| Galvanoplastia    | X           |         | 1.0 mg/L                  |
| Galvanoplastia    |             | X       | 0.1 mg/L                  |
| Curtiduría        | X           |         | 1.0 mg/L                  |
| Curtiduría        |             | X       | 0.1 mg/L                  |

Tabla 1. Concentración de cromo permitida para la eliminación de residuos a cuerpos receptores (2)

Para poder cumplir con los requerimientos establecidos por las normas oficiales mexicanas, los responsables de las industrias que efectúan las descargas, deben realizar ciertos tratamientos a sus efluentes para que se cumpla con los requisitos. Para esto, se debe de definir la palabra tratamiento.

**Tratamiento.** Es el conjunto de actividades que se deben realizar sobre un residuo para que este pueda ser dispuesto de manera adecuada en el medio ambiente sin que cause alteraciones al mismo. Los tratamientos se pueden agrupar en cuatro categorías:

- **Biológicos.** Se usan principalmente en el tratamiento de aguas, pudiendo ser procesos aerobios o anaerobios.
- **Químicos.** Involucra todo un espectro de técnicas. Por ejemplo transformar residuos solubles en especies insolubles, transformar especies peligrosas en especies menos peligrosas que puedan emplearse en otros sectores, transformación de sustancias tóxicas en especies inocuas (oxidación de cianuros), o neutralización de ácidos y/o bases.
- **Físicos.** Conjunto de procesos físicos que tienen por objeto la separación de componentes de mezclas para hacerlas menos peligrosas. Algunos ejemplos son la filtración, la osmosis, etc.
- **De fijación (confinamiento controlado).** Es la encapsulación o el entierro de residuos peligrosos en una variedad de matrices de materiales no reactivos como polímeros, resinas, cementos o mezclas de ellos. Se deben cubrir ciertos requerimientos para poder realizar esta opción y si se cumplen con estas condiciones, se tiene la mejor opción para los residuos que ya no puedan tener otro uso o que dada su peligrosidad, no puedan tener otro tratamiento. (1)

Son suficientes estos términos para poder entender la tesis, pero si más adelante surgen términos poco conocidos, se explicarán en su oportunidad.

### 1.3 EL CROMO, SUS PROPIEDADES Y SU PELIGROSIDAD PARA LOS SERES VIVOS.

El cromo es un elemento de la tabla periódica que se ubica en el grupo VI B (Figura 6), tiene un número atómico 24.

| Propiedad                | Valor |
|--------------------------|-------|
| Peso atómico             | 52.01 |
| Densidad (g/cc)          | 6.92  |
| Punto de Fusión (°C)     | 1615  |
| Punto de Ebullición (°C) | 2200  |

Tabla 2. Propiedades físicas del cromo

Este diagrama muestra la estructura de la tabla periódica con los elementos representados por cuadros. El elemento Cromo (Cr) está ubicado en el grupo VI B y el período 4, y está resaltado con un cuadro rojo.

Figura 6. Ubicación del cromo dentro de la tabla periódica

En 1797, L. N. Vauquelin, químico Francés, encontró un nuevo elemento al que denominó como cromo del griego *Chroma*, que significa color ya que puede formar compuestos coloridos. Su mineral más importante es la *Cromita*,  $[Fe(CrO_2)_2]$ . No existe libre en la naturaleza. El color de ciertas gemas, se debe a trazas de cromo en la composición de las mismas.

El cromo es un metal muy duro, cristalino y de color plata con un brillo metálico muy intenso. No se empaña en el aire, pero se oxida al calentarlo a elevadas temperaturas formando óxido crómico ( $Cr_2O_3$ ). El metal se disuelve en ácidos clorhídrico o sulfúrico diluidos, desprendiendo hidrógeno y originando el cloruro cromoso o el sulfato cromoso respectivamente.



Al sumergirlo en ácido nítrico, se vuelve inactivo o pasivo y en consecuencia, no desplaza hidrógeno al reaccionar con HCl o  $H_2SO_4$  diluidos. El mismo fenómeno se observa si se abandona al aire por algún tiempo. Este comportamiento es uno de los motivos de su empleo para recubrir el hierro. La razón de este comportamiento es que en la superficie del metal se forma una delgada capa de óxido que recubre al metal y no permite continuar con la oxidación del mismo.

Para obtener cromo metálico, se utilizaba el proceso Goldschmidt el cual

aprovecha el intenso poder reductor del aluminio metálico. El proceso consiste en calentar la cromita con aluminio produciéndose una reacción muy exotérmica, a través de la cual se forma óxido de aluminio y los metales hierro y cromo que se separan por diferencia en sus puntos de fusión. El cromo que se obtiene de esta manera, generalmente esta contaminado por aluminio. La reacción es la siguiente:



Los métodos más modernos para la obtención de cromo, consisten en la electrólisis de soluciones de sulfato de cromo y amonio o de ácido crómico. Este proceso que se parece en mucho al proceso de cromado de metales, es también un método que proporciona una pureza muy alta al cromo obtenido de esta manera.

A partir de la cromita, se pueden obtener reactivos de cromo con estado de oxidación VI. Al calentar la cromita en presencia de oxígeno y carbonato de sodio, se obtiene el cromato de sodio soluble y el óxido férrico no soluble, por lo que pueden separarse fácilmente. La reacción es la siguiente:



El  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , es una sal que tiene un comportamiento ácido-base, es de esperarse que el ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) el cual es un ácido diprótico, forme una serie de sales ácidas ( $\text{NaHCrO}_4$ ), pero al tratar el cromato sodico con ácido sulfúrico, se obtiene dicromato sodico que es una sal de color anaranjado. La reacción es reversible y con exceso de álcali, es posible regenerar el cromato de sodio. Si se añade  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, el ácido formado es inestable, pierde agua y se forma el anhídrido crómico  $\text{CrO}_3$  en forma de agujas de color rojo.



Las reacciones presentadas son reversibles por ser reacciones ácido-base. Esto quiere decir, que para regenerar al cromato de sodio se debe agregar un exceso de base.

Los compuestos obtenidos de la manera anterior, son fuertes agentes oxidantes y son muy usados en la industria química actual. Al reaccionar alguno de los compuestos anteriores, en general se forman compuestos de cromo (III).

### 1.3.1 TOXICIDAD DE LOS COMPUESTOS DE CROMO PARA LOS SERES VIVOS.

El cromo se encuentra presente en los seres vivos como un elemento traza. Se cree que participa en la regulación del metabolismo de lípidos del ser humano (30). Sin embargo, se han reportado diversos efectos tóxicos de algunos compuestos de

como en sus dos principales estados de oxidación Cr (VI) y Cr (III). Los principales efectos tóxicos se comentan más adelante

Por el alto poder oxidante de los compuestos de cromo (VI), estos con capaces de atacar la materia orgánica de todo tipo, incluyendo organismos unicelulares vivos. Su alto poder oxidante, es capaz de causar irritación en la piel humana por simple contacto de esta con compuestos como el dicromato de potasio o el anhídrido crómico.

La importancia de estos compuestos en algunos sectores de la industria como lo son la del cromado de metales, la de pigmentos o la dedicada a la producción de este tipo de reactivos químicos, hace que las personas más expuestas a este tipo de compuestos sufran lesiones de la piel y otros desórdenes orgánicos derivados de la acción de estos compuestos en los organismos vivos. Las personas que presentan cuadros clínicos de intoxicación a largo plazo con cromo son los trabajadores que tienen un contacto más directo con los cromatos, dicromatos o el anhídrido crómico.

Existen diversos estudios que tienen por finalidad tratar de comprender las formas en que los metales entran a los sistemas vivos, así como saber cuales son las afecciones principales que se pueden derivar de la intoxicación de organismos vivos por compuestos de cromo tales como cromatos, dicromatos, anhídrido crómico, sales de cromo (III) e incluso el mineral cromita (5, 30)

Se sabe que la principal ruta de acción de algunos metales como el cromo es que los organismos pueden confundirlos con los elementos esenciales para el buen funcionamiento metabólico (Fe, Ca, etc.), ésta confusión, es capaz de producir desórdenes metabólicos dentro de las células atacadas (30) y, puede de esta manera, desarrollar carcinomas que degeneran en algunos tipos de cáncer. Se sabe que en particular los compuestos de cromo (VI) atacan los tejidos de pulmón y la cavidad nasal generando cáncer en estos sitios. Se sabe también que los compuestos de cromo hexavalente al ser ingeridos, pueden atacar al esófago causando ulceraciones y muy probablemente cáncer (5)

Actualmente, los compuestos de cromo en sus dos estados de oxidación principales (III y VI) son usados extensamente y se ha logrado demostrar que el estado de valencia afecta significativamente la toxicidad y la potencia mutagénica o carcinogénica de los compuestos de cromo. En general, los compuestos de cromo (III), son prácticamente insolubles al pH corporal, evitando con esto su ingreso al torrente sanguíneo, lo que hace que dichos compuestos sean menos tóxicos que los compuestos de cromo (VI).

Es conveniente mencionar, que a pesar de que los compuestos de Cr (VI), son más dañinos genéticamente que los trivalentes para seres vivos, en estudios hechos sobre tejidos *in-vitro*, la concentración de cromo (III) asociada con posibles daños al DNA, es mayor que lo que se pueda relacionar al cromo (VI). Estas observaciones indican que al tener DNA *in-vitro* este compuesto es más afectado por los

compuestos de cromo (III) que por los compuestos de Cromo (VI). Esto no coincide con lo observado *in-vivo*, pues el mayor daño es causado por los compuestos hexavalentes. Esto hace suponer que el cromo(VI) puede transportarse más fácilmente a los sitios activos que el cromo (III), probablemente por su capacidad oxidante tan alta, es capaz de perforar las células mediante reacciones de oxidación y reducción. Una vez en ese sitio, el cromo se encuentra en un estado de oxidación (III), siendo este tipo de compuestos los que causan más daño a las células

Estudios epidemiológicos sobre la toxicidad de compuestos de cromo (VI), indican que la incidencia de cáncer en los trabajadores de producción de pigmentos y galvanoplastia, es mayor que en el resto de la población que tiene poco o ningún contacto con compuestos de cromo. Los mecanismos de entrada han sido estudiados por una variedad de investigadores (31) usando animales, y se ha encontrado que los principales mecanismos de inducción de tumores malignos son la inhalación, la introducción por vía intratraqueal o por implantación intrabronquial. No se han desarrollado pruebas definitivas que indiquen una relación directa de inducción de cáncer debida a compuestos trivalentes de cromo. Sin embargo, es necesario el desarrollo de nuevos estudios epidemiológicos, como los desarrollados para los compuestos hexavalentes, con el fin de poder establecer posibles efectos adversos del uso en gran escala de compuestos de cromo (III).

Hasta la fecha, la IARC (International Agency of Research on Cancer), ha colocado a los compuestos de cromo (VI) como compuestos potencialmente tóxicos para todos los seres vivos y comprobados agentes inductores de cáncer de pulmón, además de causar afecciones crónicas del aparato respiratorio durante el desarrollo del cáncer. Sin embargo, no existen evidencias que coloquen en la misma situación a los compuestos trivalentes o al cromo metálico.

El sistema hematopoiético, es un complejo órgano formado por la médula ósea, el bazo, los nodos linfáticos y el tejido del retículo endotelial, además de los componentes mayoritarios de la sangre (eritrocitos, leucocitos y plaquetas). Los metales afectan a este sistema por alteración de las vías metabólicas de formación de los componentes de la sangre, o por efecto directo en las células rojas de la misma, posteriormente a su entrada al torrente sanguíneo. El principal daño que pueden causar es la disminución en la concentración de hemoglobina, resultando en el impedimento del transporte de oxígeno teniendo como resultado la hipoxia. Los mayores daños se presentan en el Sistema Nervioso Central (SNC) y el corazón. Otra enfermedad asociada con los daños de algunos metales a este órgano es la anemia hemolítica, que resulta de una relación muy grande de células de sangre destruidas en el torrente sanguíneo con respecto a las que son producidas en la médula ósea.

Por lo que respecta al cromo, no se han observado efectos hematológicos de consideración debidos a la inhalación de compuestos de cromo en humanos o por la ingestión oral de compuestos de cromo (VI) y de cromo (III) en algunos animales. Sin

embargo, se han reportado algunos casos de efectos hematológicos en algunos humanos que ingirieron cantidades tóxicas o subtóxicas de compuestos de cromo.

- i. Se reportó un descenso en la cantidad de hemoglobina y un incremento en la cantidad de células blancas de la sangre en una mujer después de 4 días de haber ingerido dicromato de potasio (32)
- ii. Se observó la disminución de los niveles de hemoglobina en un hombre de 44 años 9 días después de haber ingerido una gran cantidad de solución de ácido crómico (33)
- iii. Se relacionó el desarrollo de anemia en un trabajador de una planta cromadora de metales debido a la ingestión accidental del líquido para cromar, conteniendo  $\text{CrO}_3$  (34)

Los mecanismos de la forma en como el cromo puede inducir anemia, no son aún conocidos; sin embargo, se piensa que el alto poder cancerígeno y algunos otros efectos tóxicos del cromo, son debidos principalmente a los intermediarios con oxígeno formados durante la reducción del  $\text{Cr}(\text{VI})$  a  $\text{Cr}(\text{III})$  en las células de los tejidos (35). Es posible que dadas las elevadas concentraciones de cromo en los eritrocitos, las especies tóxicas generadas durante el metabolismo del cromo sean los causantes de los efectos eritrotóxicos de los compuestos de cromo.

Los efectos tóxicos de los compuestos de cromo, no solamente se manifiestan en la generación de cáncer de pulmón, afección del sistema respiratorio en general o al sistema hematopoiético. También se han detectado afecciones en los riñones, así como necrosis tubular después de la ingestión de sales de cromo (VI) (36). Así mismo, se han reportado afecciones a los testículos de algunos animales, debidas a la acumulación de compuestos de cromo después de haber sido tratados con algunos reactivos trivalentes. Por último, es necesario indicar que los compuestos de cromo (VI) son irritantes para la piel, llegando a causar incluso ulceraciones durante la exposición prolongada a este tipo de compuestos (5).

En cuanto a afecciones dermatológicas, los reactivos de cromo hexavalente, y trivalente, son capaces de generar algunos tipos de alergia en la piel, lo que trae como consecuencia que gran parte de los trabajadores que laboran directamente con ellos, presenten diferentes tipos de alergia que han motivado a rotar los turnos de trabajo de las personas que realizan sus labores teniendo gran contacto físico con compuestos de cromo, llegando incluso a los casos extremos en que algunas personas deben dejar de trabajar en éste tipo de industrias por su propio bien.

## 1.4 GENERACIÓN DE RESIDUOS DE CROMO EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA ORGÁNICA EXPERIMENTAL.

Como ya se había indicado, dentro de la enseñanza experimental se genera un gran número de residuos, los cuales deben recibir un adecuado tratamiento, antes de poder ser dispuestos para que no afecten de manera significativa el curso de los eventos biológicos de importancia. Dentro de éstos, los que merecen una gran atención, por la peligrosidad potencial que representan para los seres vivos, se encuentran los residuos de compuestos de metales pesados como lo son las sales de cromo.

### 1.4.1 DESCRIPCIÓN DE PRÁCTICAS QUE USAN REACTIVOS DE Cr (VI) EN SU DESARROLLO.

Uno de los grupos funcionales más importantes en síntesis orgánica es el de los alcoholes (R—OH); y una de las reacciones de mayor importancia que sufren los alcoholes primarios y secundarios es la oxidación de éstos para formar aldehídos y cetonas respectivamente.

En el departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química de la UNAM, se realizan prácticas de oxidación de alcoholes usando reactivos inorgánicos con alto poder oxidante, como lo son  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  o  $\text{NaOCl}$ . De estos oxidantes en particular el dicromato de potasio en medio ácido, es un agente oxidante excelente como lo demuestra su elevado potencial electroquímico (3)



El alto poder oxidante del  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , es aprovechado para oxidar alcoholes primarios y obtener aldehídos bajo condiciones controladas pues de lo contrario se obtendría el ácido carboxílico correspondiente. Por ejemplo, se tiene la práctica "Oxidación de Alcoholes: Obtención de n-butiraldehído".

Es importante hacer notar que la transformación de Cr (VI) a Cr (III) es muy vistosa, lo que hace didáctico su uso en cursos experimentales, pues se pasa de un color anaranjado rojizo a un color verde oscuro. Este cambio de color es aprovechado para poder identificar grupos orgánicos reductores como lo son los alcoholes primarios y secundarios, aldehídos o azúcares; es por ello, que los reactivos de Cr (VI) son empleados en las prácticas de "Identificación de alcoholes" e "Identificación de aldehídos y cetonas".

El uso de reactivos de cromo en los cursos experimentales de química orgánica, se resume en la siguiente tabla:

| PRÁCTICA   | REACTIVO USADO       |
|--|----------------------|
| "Oxidación de alcoholes: Obtención de <i>n</i> -butiraldehído" | $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ |
| "Identificación de alcoholes y fenoles"                        | Reactivo de Jones    |
| "Identificación de aldehídos y cetonas"                        | Reactivo de Jones    |

Tabla 3. Resumen de practicas que emplean reactivos de Cr (VI).

#### 1.4.2 UBICACIÓN DE ESTAS PRÁCTICAS DENTRO DE LOS PLANES DE ESTUDIOS

De todas las prácticas que utilizan reactivos de Cr (VI), la que tiene mayor importancia por el volumen de residuos que son generados, es el experimento de "Oxidación de alcoholes: Obtención de *n*-butiraldehído". ésta es una práctica de carácter obligatorio dentro de los cursos experimentales de química orgánica para las licenciaturas en Química, Ingeniería Química, Química Farmacéutica Biológica y Química de Alimentos. Como ya se indicó, la reacción de oxidación es una de las más importantes de los alcoholes y como tal es muy importante que este presente dentro de los cursos experimentales de química orgánica. Es difícil sustituir al  $K_2Cr_2O_7$  como un buen oxidante además de presentar características de facilidad de manipulación y cambios en la coloración

El hecho de que los planes de estudios sean distintos para cada licenciatura, implica que la semana de realización de la práctica varíe en cada caso. En todos los semestres se imparten todas las materias de química orgánica con sus respectivos laboratorios, esto significa que en todos los semestres se tendrán residuos provenientes de ésta práctica para ser tratados en el Laboratorio de Optimización Minimización y Manejo Adecuado de Residuos Peligrosos (LOMyMARP)

La siguiente tabla nos permite ubicar de una mejor manera el semestre y la semana en que se realiza el experimento:

| LICENCIATURA | CLAVE DE LA MATERIA | SEMANA DE REALIZACIÓN |
|--------------|---------------------|-----------------------|
| Q (2345)     | 1535                | 6                     |
| I.Q          | 1405                | 7                     |
| Q.F.B        | 1445                | 6                     |
| Q.A          | 1445                | 6                     |

Tabla 4. Licenciaturas que realizan la práctica y semana en que se realiza.

En cuanto a las otras dos prácticas que generan, durante su desarrollo, residuos de Cromo, es conveniente mencionar que dados los volúmenes tan pequeños de reactivo de Cr (VI) que son utilizados (se emplean solo gotas del reactivo), pueden

usarse los resultados derivados del desarrollo de este trabajo para realizar la optimización del tratamiento de estos residuos.

### 1.4.3 ASPECTOS TEÓRICOS Y PRÁCTICOS DE LA REALIZACIÓN DEL EXPERIMENTO "OBTENCIÓN DE *n*-butiraldehído"

#### 1.4.3.1 DESARROLLO DE LA PRÁCTICA

De acuerdo a los manuales de experimentos de química orgánica (6), el método experimental para la realización de la práctica es el siguiente.

A un matraz bola de dos bocas, se le adapta por una de ellas, un equipo de destilación fraccionada y por la otra, un embudo de adición, en el interior del matraz, se tienen 3.2 mL de *n*-butanol que son calentados a ebullición.

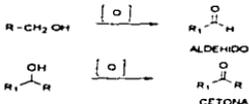
En un vaso de precipitados, se prepara una solución de  $K_2Cr_2O_7$  en medio ácido de la siguiente manera: se pesan 3.8 g de dicromato de potasio, se le agregan 12 mL de agua y 2.5 mL de ácido sulfúrico concentrado, ésta solución es transferida al embudo de separación.

Cuando los vapores del *n*-butanol alcancen la columna de fraccionamiento, se procede a agregar gota a gota la solución de  $K_2Cr_2O_7$  procurando que el tiempo requerido para concluir la adición sea de aproximadamente 15 min.

Continuar el calentamiento 15 minutos después de concluida la adición del reactivo y colector la fracción que destile por debajo de 90 °C. En este momento, se tienen dos porciones, el destilado que es el *n*-butiraldehído y el contenido del matraz que son los residuos de cromo, los cuales son utilizados en este trabajo y son recolectados en los contenedores que para ese fin son colocados en cada laboratorio en que se realiza esta práctica.

#### 1.4.3.2 ASPECTOS TEÓRICOS DE LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES Y LA OBTENCIÓN DE ALDEHIDOS.

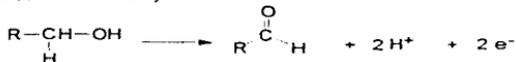
Como ya se mencionó, los alcoholes primarios ( $RCH_2OH$ ) y secundarios ( $R_2CHOH$ ), sufren reacciones de oxidación formando aldehídos y cetonas respectivamente.



En una molécula orgánica, es muy difícil determinar el estado de oxidación del átomo de carbono que sufre alguna transformación. Sin embargo, de manera

general puede decirse que la inclusión de oxígeno o la pérdida de hidrógeno es una oxidación. Del mismo modo, la pérdida de oxígeno o la ganancia de hidrógeno, es considerada como una reducción.

En el caso de los alcoholes primarios, la transformación al aldehído correspondiente, involucra la pérdida de hidrógeno, por lo que esta reacción es una oxidación. El alcohol se oxida y se transforma en aldehído



Para poder realizar esta transformación, es necesario contar con un agente que sea capaz de oxidar al alcohol y que el mismo sufra una reducción. Para esta reacción los agentes oxidantes usados más comúnmente en el laboratorio son los reactivos inorgánicos como el  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , el  $\text{KMnO}_4$  o el  $\text{NaOCl}$ .

En particular, para la realización de esta práctica, el dicromato de potasio en medio ácido ha sido usado en esta Facultad por mucho tiempo.

La reacción balanceada es la siguiente:



Un mecanismo de reacción para describir la estequiometría y el paso de Cr (VI) a Cr (III) que se presentan en esta reacción, es el mostrado en la Figura 7

El Cr (IV), obtenido reacciona con una molécula de Cr (VI) para dar la especie Cr (V) (Figura 7a) la cual al reaccionar con el alcohol da lugar a una nueva molécula de *n*-butiraldehído y a la especie reducida Cr (III) (Figura 7b).

Los aldehídos, son especies químicas con un grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), y unido al átomo de carbono está un átomo de hidrógeno, esta característica hace que los aldehídos sean fácilmente oxidables hasta ácidos carboxílicos; esto último quiere decir que el aldehído formado podría reaccionar con algún agente oxidante, como el aire o algún otro presente en la reacción ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), formando el ácido carboxílico correspondiente (ácido butírico) (Figura 7c). Entonces ¿Cómo se logra obtener el aldehído sin que reaccione para formar el ácido carboxílico?, la respuesta a esta pregunta está en las propiedades físicas del *n*-butanol comparadas con el *n*-butiraldehído y con el ácido butírico que se muestran en la tabla 5.

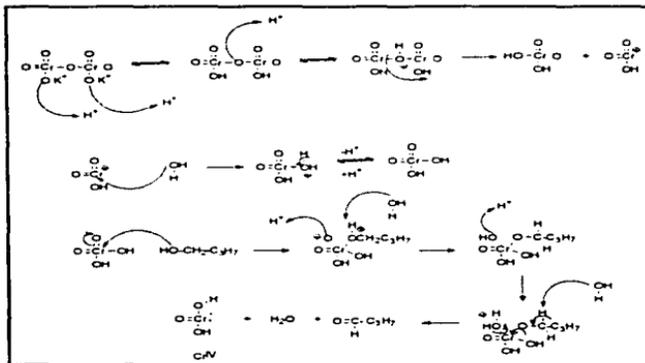


Figura 7. Mecanismo de reacción para la obtención de aldehídos.

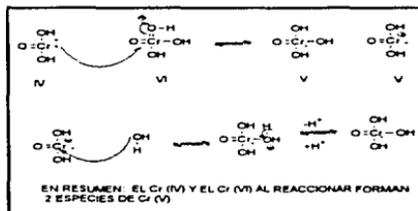


Figura 7a. Formación de la especie Cr (V), una forma de explicar el mecanismo de reacción.

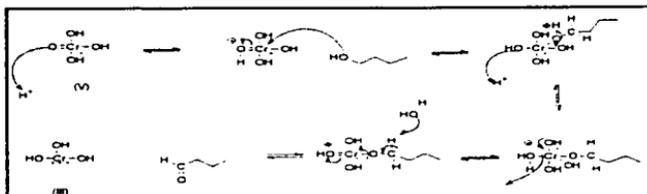


Figura 7b. Mecanismo de reacción involucrando Cr (V).

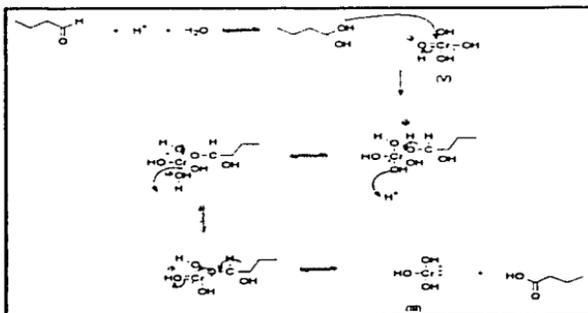


Figura 7c. Mecanismo de reacción para la formación del ácido butírico.

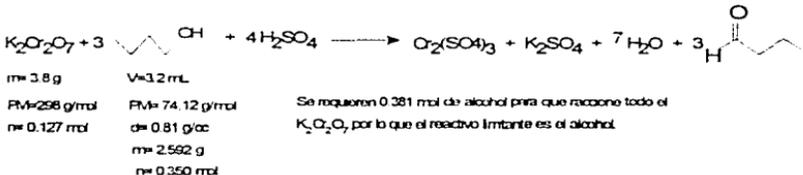
Como puede verse, el *n*-butiraldehído tiene un punto de ebullición más bajo que el *n*-butanol; esta propiedad permite que se pueda separar el aldehído para evitar su oxidación, si se mantiene la temperatura del reactor por encima del punto de ebullición del aldehído pero sin rebasar la temperatura de ebullición del alcohol, y separándolos mediante un sistema de destilación fraccionada.

La diferencia tan notable en los puntos de ebullición entre el aldehído y el alcohol, es debida principalmente a que los alcoholes pueden formar puentes de hidrógeno, mientras que los aldehídos no poseen esta propiedad. Los puentes de hidrógeno son "uniones" entre un átomo electronegativo que contiene pares de electrones libres y átomos de hidrógeno unidos a un átomo muy electronegativo que

retira densidad electrónica a este átomo haciéndolo lo suficientemente "cargado de manera positiva" como para permitir la donación de un par de electrones provenientes de un heteroátomo, formándose de esta manera un puente de hidrógeno. La presencia de estos puentes de hidrógeno, incrementa la temperatura de ebullición. Bajo esta perspectiva, los alcoholes poseen un átomo electronegativo (el oxígeno) y un átomo de hidrógeno unido directamente a éste último, permitiendo esto la formación de este tipo de enlaces.

Por otra parte, una manera fácil de demostrar que se ha obtenido un aldehído, es obteniendo los espectros de infrarrojo del alcohol antes de reaccionar y del producto obtenido después de la realización de la práctica. Las bandas características de alcoholes y de aldehídos en infrarrojo así como los espectros de infrarrojo del *n*-butanol, y el *n*-butiraldehído, son presentados en el anexo 1 (El espectro del butiraldehído tiene la forma que presenta pues se oxida rápidamente en el aire formando ácido butírico).

Podemos realizar los cálculos estequiométricos correspondientes para determinar cual es el reactivo limitante de acuerdo a la reacción de obtención del aldehído.



Debemos recordar que los aldehídos también se oxidan hasta el ácido carboxílico correspondiente, lo que hará que trazas del butanol transformado en ácido butírico permanezca entre los residuos de la reacción.

| Propiedad / Reactivo    | n-butanol   | n-butiraldehído  | ácido butírico   |
|-------------------------|---|--|--|
| Fórmula                 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$   | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$                          |
| Peso molecular          | 74.12 g/mol   | 72.10 g/mol  | 88.10 g/mol  |
| Densidad, <sup>20</sup> | 0.810 g/cc  | 0.8016 g/cc  | 0.954 g/cc   |
| Punto de fusión         | -90 °C  | -99 °C   | -7.9 °C  |
| Punto de ebullición     | 117-118 °C  | 74.8 °C  | 163.5 °C   |
| Índice de refracción    | 1.3993  | 1.379  | 1.3991   |
| Solubilidad             | 9.1 % en agua<br>Miscible con alcohol, éter y otros disolventes orgánicos.                                    | 7.1 % en agua.<br>Miscible con etanol, éter, acetato de etilo, acetona, tolueno y otros. | Miscible con agua, etanol, éter.                                 |
| LD <sub>50</sub> ratas  | 4.36 g/Kg.  | 5.89 g/Kg.   | 8.79 g/Kg.   |
| Características físicas | Líquido inflamable incendia con flama muy luminosa. Deja una mancha grasosa en el papel. Olor poco agradable. | Líquido inflamable   | Líquido aceitoso de muy desagradable olor.                       |
| Usos                    | Como disolvente, materia prima para lacas, rayón, detergente.   | En la manufactura de resinas sintéticas, plastificantes.                                 | Obtención de esteres que se usan como saborizantes artificiales. |
| Toxicidad               | Causa irritación de la membrana mucosa, causa dermatitis, dolor de cabeza.                                    | Puede actuar como narcótico irritante.   | Causa molestias en la membrana mucosa.                           |

Tabla 5 Propiedades físicas y químicas del butanol y sus productos de oxidación.

#### 1.4.4 MANEJO Y TRATAMIENTO QUE SE HACE A LOS RESIDUOS DE CROMO EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA.

Los residuos de cromo provenientes de las prácticas de química orgánica de la Facultad de Química de la UNAM, contienen trazas de Cr (VI), una gran cantidad de Cr (III), trazas de materia orgánica y un medio bastante ácido.

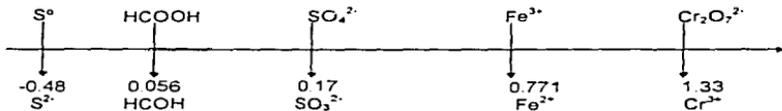
Estos residuos, reciben un tratamiento que consiste en tres pasos

- Transformar el Cr (VI) en Cr (III) para disminuir la peligrosidad de este elemento.
- Precipitar químicamente el Cr (III) en la forma de hidróxido con la finalidad de eliminarlo del agua para que se pueda desechar en forma directa por el drenaje, previa neutralización.
- Empacar y mandar el Cr(OH)<sub>3</sub> a confinamiento controlado.

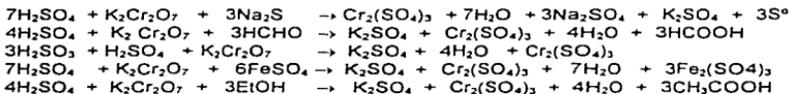
Con el propósito de transformar el estado de oxidación del Cromo de (VI) a (III), es necesario hacer uso de alguno de los muy variados agentes reductores entre los cuales se encuentran los siguientes:

Sulfuro de sodio, bisulfito de sodio, sulfato ferroso, etanol y formaldehído. Se usan estos agentes reductores, por ser de fácil adquisición. Sin embargo, como ya se había mencionado, existe un gran número de posibles reductores que podrían emplearse con la finalidad de reducir el cromo (3)

El poder reductor y la posibilidad de reaccionar con el dicromato de sodio en medio ácido, son mostrados en el siguiente diagrama.(3)



Las reacciones redox completas y balanceadas con cada uno de los reactivos mencionados, se presentan a continuación:



Para poder precipitar el Cr (III) se usan como bases la lejía de sosa y la cal.

En cuanto a la opción de confinamiento controlado para la mejor disposición de los residuos de cromo, este trabajo propone una nueva manera de disponer de

dichos residuos haciendo de lado el uso del confinamiento controlado y usando un nuevo agente reductor.

Más adelante, se hace un analisis de costos y beneficios para determinar cual de las combinaciones entre los agentes reductores mencionados y bases es el mejor, dependiendo de los fines que vaya a tener el residuo.

## 1.5 LAS SALES DE CROMO COMO PARTE FUNDAMENTAL DE ALGUNOS PROCESOS INDUSTRIALES.

### 1.5.1 LA INDUSTRIA DEL CROMADO DE METALES.

Galvanoplastia es el nombre genérico de la operación mediante la cual se revisten diferentes superficies (moldes) con una delgada capa de un metal, sin que exista una unión íntima.

La mejor manera de lograr esto, es haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una solución que contenga los iones del metal que se va a depositar sobre la superficie por recubrir. Al ocurrir esto, se produce una reacción electroquímica que produce cambios en el estado de oxidación de algunos componentes de la solución. La solución que se emplea para realizar las reacciones electroquímicas se conoce como baño electrolítico; dentro de este baño, se sumergen dos piezas conductoras de la corriente eléctrica que cierran el circuito eléctrico y que son la pieza por recubrir y una pieza que soporta los cambios de oxido-reducción que se presentan en este tipo de fenómenos.

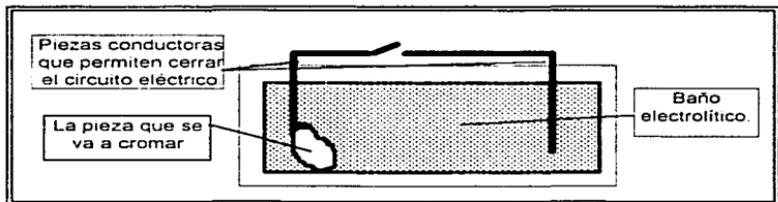


Figura 8. Esquema del proceso de cromado de superficies metálicas.

El cromo, es un metal empleado recientemente para ser electrodepositados de manera práctica. El proceso fue desarrollado el año de 1925 y actualmente, el cromo se puede ubicar junto con el níquel como los dos metales más importantes que pueden recubrir otras superficies. La invención de un proceso efectivo de cromado, se debe a Fink y sus colaboradores; a pesar de los múltiples intentos por mejorar este proceso, los baños electrolíticos que se utilizan en la actualidad no difieren en mucho de los desarrollados por Fink.

Hay dos tipos principales de cromado:

- ◆ **Decorativo.** En el que delgadas capas (usualmente menores a  $0.75 \mu\text{m}$ ) que sirven como antiempañante y acabado durable de superficies.

- **Industrial o cromo "duro"**. En este tipo de recubrimiento, se depositan capas mucho más gruesas de cromo, en superficies metálicas, con el fin de aprovechar la inusual combinación de propiedades que posee el cromo, entre las que se cuentan: resistencia al calor, deterioro, corrosión y erosión, además de un bajo coeficiente de fricción

El último tipo de cromado ha incrementado su uso pues el cromo se deposita por lo general de manera directa sobre la base del metal. En el tipo decorativo, el recubrimiento es hecho sobre algún otro depósito metálico, generalmente de tipo níquel o de tipo cobre. Los recubrimientos de cromo, se usan también en el recubrimiento de herramientas de corte. El tipo de recubrimiento que más se usa, es el de tipo decorativo.

Todo el cromado práctico es hecho de una solución consistente principalmente de ácido crómico más una pequeña, pero crítica cantidad de un anión usualmente sulfato o un complejo de fluoruros, que se utiliza como catalizador. Las únicas variaciones son en cuanto a la concentración del baño, la cantidad y la naturaleza del catalizador y las condiciones de operación.

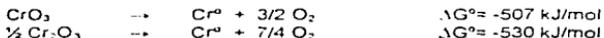
El proceso de cromado a un baño, tiene ciertas desventajas.

- a) La reducción desde un alto estado de oxidación del metal y un muy bajo equivalente electroquímico.
- b) La eficiencia de la corriente en el cátodo es baja (solo cerca del 12% para baños convencionales y tal vez el doble para algunas soluciones con catalizadores mixtos).
- c) Se genera una gran cantidad de gas hidrógeno que arrastra una nube de ácido crómico, y el cual debe ser ventilado por seguridad de los trabajadores.
- d) Para permitir el flujo de la enorme densidad de corriente que debe ser usada se requieren voltajes superiores a los usuales.
- e) El baño es algunas veces viscoso y llega a ser difícil de eliminar de las piezas cromadas por enjuague.
- f) No pueden usarse ánodos solubles pues deben hacerse adiciones químicas continuas para mantenerlo en un nivel operacional estable, esto hace que se tenga que detener la operación y se tengan gastos en tiempo y dinero.

Todo esto no debe hacer que se menosprecie el cromado de superficies metálicas. Por el contrario, es evidencia de la tremenda importancia que tienen los depósitos de cromo que hacen que los cromadores pasen por alto todas estas "desventajas", por las ventajas tan significativas que adquieren los materiales con depósitos de cromo. Si esto no fuese cierto, el cromado de metales sería una actividad poco práctica.

Parecería lógico y más barato, tratar de reducir una de las muy variadas y abundantes sales de Cr (III). Sin embargo, no se ha reportado un proceso que resulte práctico permitiendo la electrodeposición del cromo a partir del ion (III) con

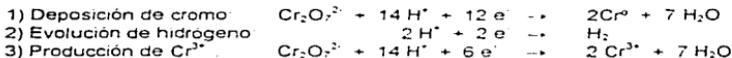
acabados brillantes. Estos baños deberían tener ciertas ventajas sobre los baños con ácido crómico, ya que en principio, se debería aumentar al doble el equivalente electroquímico, posiblemente con una eficiencia mayor. El uso de sales de Cr (III) menos tóxicas en lugar de las sales de Cr (VI), lo cual llevaría a una disminución de los problemas de tratamiento de residuos. Es más, se reporta de manera continua el desarrollo de nuevos procesos de cromado de metales que involucran sales de cromo (III), muchos de los cuales fueron descritos en los primeros años de la década de los 70's. Actualmente, se espera encontrar un proceso con sales de cromo trivalente que tenga aceptación comercial sobre los baños de ácido crómico. Por ahora, la atención sigue centrada en el uso de estos últimos ya que la energía libre de Gibbs para las transformaciones mencionadas, demuestra que es termodinámicamente más favorable la transformación de  $\text{CrO}_3$  a  $\text{Cr}^0$  que la transformación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  al mismo producto



La eficiencia de la corriente del cromado casi siempre es baja (generalmente del orden del 10 al 25%), mas cercano al extremo inferior que al extremo superior. La densidad de corriente requerida es muy alta, y los voltajes necesarios para lograr esta densidad de corriente varían desde 4 hasta 12 volts (mas altos que los valores comunes para las operaciones de recubrimientos metalicos). El generador que se requiere para desarrollar esta actividad debe tener una capacidad mucho mas alta que el resto de los procesos

El poder cromador de los baños es pobre. Sin embargo, se pueden obtener buenos depósitos metalicos si se mantiene una buena relación de  $\text{CrO}_3$  catalizador y un diseño cuidadoso de los anodos. Los baños comerciales para desarrollar el cromado de metales, contienen de 200 a 400 g/L de  $\text{CrO}_3$ . Esto garantiza una buena conductividad, lo cual asegura un buen paso de la densidad de corriente, y en consecuencia se obtendrán depósitos satisfactorios y la estabilidad en la composición de la solución.

Son tres las reacciones que ocurren en el cátodo



Se debe enfatizar, que estas ecuaciones representan solamente la estequiometría de las semi-reacciones, la cinética y los mecanismos por medio de los cuales tienen lugar estas, no han sido bien establecidos y existen numerosas disputas sobre su veracidad. En principio, es difícil visualizar que un ion dicromato, pueda reaccionar de manera simultánea con 12 electrones y 14 protones ( $\text{H}^+$ ), por esta razón es indudable que deben existir pasos intermedios

Desafortunadamente, la evolución de hidrógeno, es la reacción que predomina y ocupa del 80 al 90% de la energía suministrada al sistema. La reacción de obtención de cromo metálico ocupa solamente de un 10 a menos del 20% de la energía y la formación de Cr (III), consume una pequeña pero no despreciable cantidad de la misma. En cuanto a la formación de Cr (III), un baño mantenido bajo condiciones propias de operación, puede mantener los niveles de este ion por reoxidación del mismo en el ánodo.

Como en el cátodo, en los ánodos de plomo, se verifican tres reacciones de manera simultánea.

- 1) Evolución de oxígeno  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
- 2) oxidación del ión crómico  $2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CrO}_3 + 12 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$
- 3) Producción de  $\text{PbO}_2$   $\text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

La mayor parte de la energía es consumida para favorecer la evolución de  $\text{O}_2$ , pero las otras dos reacciones son muy importantes. La reoxidación de  $\text{Cr}^{3+}$  en el ánodo, ayuda a mantener el nivel de este ión dentro de valores aceptables. El ánodo de plomo debe recubrirse de una capa de óxido de plomo con el fin de evitar la formación de cromato de plomo que evitaría la reoxidación del ión crómico (Cr (III)).

No existe hasta ahora una teoría que permita explicar el papel del catalizador en el proceso del cromado de metales así como la cinética involucrada en la ecuación estequiométrica total. Sin embargo, todos los investigadores están de acuerdo en la importancia del catalizador, pues aún en los primeros intentos por electrodepositar al cromo, se ve involucrado (aunque de manera involuntaria) al ión sulfato pues éste forma parte de las impurezas del  $\text{CrO}_3$  "puro".

Otras de las variables que deben cuidarse para llevar a cabo ésta transformación, son: La temperatura, la densidad de corriente y el poder de la fuente. Estos parámetros tienen ciertos márgenes de operación, los cuales son presentados en la tabla N° 6. Se presenta además el valor más recomendado para la función óptima del baño.

| PARÁMETRO                                   | VALOR RECOMENDADO               | LIMITES PERMITIDOS |
|---|---------------------------------|--------------------|
| Temperatura °C                              | 43                              | 32 a 50            |
| Densidad de corriente $\text{A}/\text{m}^2$ | 1450                            | 700 a 1300         |
| Poder de la fuente V                        | superior a los procesos usuales | 4 a 12             |

Tabla 6. Condiciones de operación de los baños electrolíticos para el cromado de metales.

Los baños electrolíticos para el cromado de metales pueden ser contaminados durante la realización de esta actividad por algunos iones como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , y  $\text{Na}^+$ . Es de vital importancia mantener bajos los niveles de  $\text{Cr}^{3+}$ . En particular son muchos los aspectos que se deben tener en cuenta:

- El ion crómico, el cual es generado de manera natural durante el cromado. Sin embargo, es muy importante que los niveles de  $Cr^{3+}$  no sean muy altos, lo cual se logra manteniendo la relación de áreas cátodo/ánodo menor a la unidad; esto significa que se debe introducir una pieza para cromar que sea más pequeña con respecto al ánodo usado. Se debe mantener la capa de  $PbO_2$ , para que el ánodo cumpla su función de reoxidar al  $Cr^{3+}$ .
- La introducción al proceso de materia orgánica fácilmente oxidable, produce una gran cantidad de  $Cr(III)$  en el baño. Por esta razón es fundamental mantener materia orgánica como una impureza, fuera de la composición de la solución para cromar.

Para evitar introducir impurezas metálicas dentro de la composición del baño, es muy importante que las piezas por cromar estén perfectamente limpias pues las superficies de éstos objetos pueden contener una gran cantidad de limaduras metálicas, que al disolverse en el medio tan ácido empleado contaminan el baño y dificultan la operación óptima del proceso.

#### 1.5.2 INDUSTRIA DEL CURTIDO DE PIELES.

Una de las industrias que actualmente ocupan una gran parte del volumen de sales de cromo (III) en nuestro país es el sector curtidor de pieles.

El curtido de pieles es una de las actividades más antiguas del hombre, la cual se fundamenta en la transformación de un producto natural, que fácilmente se descompone, en un producto que resiste la degradación biológica por mucho tiempo. Además, se proporciona al producto obtenido, características muy especiales de resistencia y flexibilidad que permiten su manipulación para la fabricación de accesorios que son empleados por los seres humanos permitiendo de esta manera, obtener beneficios para mejorar su calidad de vida.

El proceso completo del curtido de pieles, involucra un gran número de operaciones unitarias previas y posteriores al proceso. Dichas operaciones, tienen por objeto, la preparación de las pieles antes del proceso curtiembre y el acabado final más conveniente para los cueros.

Las diferentes combinaciones de operaciones, pueden dar como resultado, un número muy grande de procesos para curtir pieles. Sin embargo, todos ellos coinciden en una serie de pasos que pueden considerarse los principales y que son esquematizados en la figura 9.

La última parte del proceso (curtido al cromo) se desarrolla después de los pasos enlistados anteriormente, ocupa de 8 a 24 hrs y consiste en mantener los cueros en movimiento continuo dentro de tambos giratorios que contienen la solución de sulfato básico de cromo con el fin de que el cuero tenga contacto con las sales de cromo y se lleve a cabo la reacción de coordinación de los compuestos que

forman parte de la estructura del cuero con los iones de cromo. La cantidad de sales de cromo depende del tipo de cuero que se va a curtir y del proceso en particular

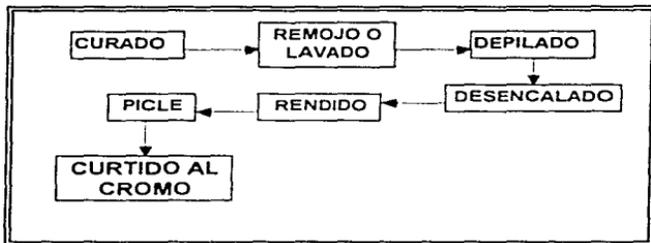


Figura 9 Principales actividades dentro del proceso de curtido

Existen muchas patentes de nuevos procesos de curtido de pieles al cromo que son desarrollados día con día en Europa, América del Sur, y Estados Unidos de Norteamérica. Muchos de los trabajos realizados en el área del curtido de pieles coinciden en el efecto negativo que tiene el ión hierro en la composición de la solución curtiente, cuando éste se encuentra presente como impureza de los baños. Por esta razón es necesario que las soluciones curtientes no contengan un alto contenido de iones metálicos diferentes al cromo en particular, se debe evitar la presencia del ión hierro pues las pieles podrían mancharse.

Un esquema que representa gráficamente la serie de pasos que se ven involucrados en el proceso de curtido de pieles, se presenta en la figura 10. (10)

Dentro del esquema general de operaciones presentado en la figura anterior, se pueden observar tres cuadros con líneas discontinuas, los cuales presentan los principales residuos generados durante la operación de la mayoría de las plantas curtidoras de nuestro país. Sin embargo, la lista de residuos es mayor pues se están omitiendo las grandes cantidades de proteínas de origen animal que son desechadas en tiraderos de basura municipal, al aire libre en el mejor de los casos. Sin embargo, es común el encontrar que estos residuos no tengan una disposición adecuada y por ello se niegue a los curtidores un reconocimiento por su labor ubicando a estos como artesanos de una actividad generadora de malos olores en los sitios en que se abandonan los residuos. Debe mencionarse también la gran cantidad de pelo que se desperdicia por no existir la infraestructura necesaria para poder emplear este pelo y las proteínas en otros procesos o con otros fines. A raíz de estos problemas, se están desarrollando trabajos tendientes a dar un mejor uso a estos desperdicios (23)

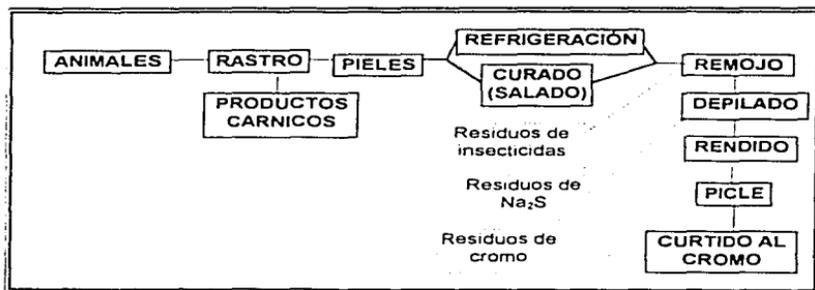


Figura 10. Esquema del proceso de curtido de pieles.

De los tres contaminantes potenciales mencionados en la figura, el más difícil de tratar es sin lugar a dudas el grupo de insecticidas empleados para la preservación de los cueros. La razón para asegurar esto, es que dada la pequeña cantidad de insecticidas empleada (comparado con el peso total de los cueros), resulta muy complicado reunir y destruir estos residuos tóxicos en forma adecuada, por lo que todos estos insecticidas van a dar a los mantos acuíferos cercanos a los lugares de curtido.

Sin embargo, no se debe menospreciar los otros dos agentes contaminantes mencionados, pues la fama de mal oliente y contaminante de esta industria es debida a estos residuos. El sulfuro de sodio empleado en el depilado de las pieles es un producto con un olor muy desagradable además de ser bastante tóxico para los seres vivos. Por otra parte, los residuos de cromo provenientes del curtido de pieles están regulados por la Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-021-ECOL/1993 publicada en el diario oficial el lunes 18 de octubre de 1993 (2a). Esto nos da una idea de lo importante que resulta prevenir las descargas de este tipo de residuos en los mantos acuíferos y en los suelos.

El tratamiento que debería hacerse a este tipo de residuos es el mencionado a continuación:

| AGENTE<br>CONTAMINANTE                     | FUENTES<br>CONTAMINADAS                                  | POSIBLE<br>TRATAMIENTO  |
|--|--|---|
| Sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) | Agua, suelo y en el caso de contacto con ácidos, el aire | Destrucción con agentes oxidantes como hipoclorito de sodio                       |
| Insecticidas                               | Agua, suelo y en caso de ser volátiles aire              | Tratar de eliminar su uso, o preferir el uso de aquellos que sean biodegradables  |
| Sales de cromo en solución                 | Aguas y suelos   | Precipitar el cromo como hidróxido y reciclar o mandar a confinamiento controlado |

Tabla 7 Métodos propuestos para la eliminación de residuos de  $\text{Na}_2\text{S}$ , insecticidas y sales de cromo

La mejor manera para la disposición de los residuos crómicos es el reciclado de los mismos mediante la transformación del cromo residual en sales que puedan ser reutilizadas dentro de los mismos procesos de curtido de pieles. Este tipo de tratamiento en el cual una especie que debería mandarse a confinamiento controlado es transformado en especies que pueden ser recicladas, representa un gran gasto para los empresarios. Sin embargo, esta opción de tratamiento representa la mejor opción para el bienestar del ambiente en que nos desarrollamos.

Es muy importante y debe mencionarse como un gran adelanto de las modernas plantas de curtido de pieles en los países desarrollados, la posibilidad de desarrollar tecnología tendiente a permitir el reciclado de los residuos de cromo que se generan durante las operaciones de curtido de pieles. El tratamiento de los residuos se hace extensivo no solamente a aquellos residuos que se generan a lo largo del proceso, el tratamiento abarca también los residuos consistentes en recortes y raspado de los cueros recién curtidos que contienen una gran cantidad de cromo trivalente, el cual no debe ser desechado al medio sin recibir algún tratamiento que permita hacer un mejor uso o disposición de ellos.

A nivel mundial, los mayores esfuerzos de las grandes empresas se encaminan a la obtención de productos de buena calidad que no dañen al ambiente, ya sea como productos terminados o durante el proceso de su elaboración. La infraestructura necesaria para la obtención de cueros no es la excepción y en ese sentido se han desarrollado un gran número de trabajos que pretenden obtener productos de excelente calidad, y que el impacto al medio ambiente sea el menor posible.

de pieles, (16) Gracias a estos trabajos se ha podido eliminar de algunos desechos de cuero (zapatos, bolsos y demás artículos elaborados a partir del cuero) una gran parte del cromo que estos contienen. Además, el cromo recuperado es nuevamente reutilizado dentro de los procesos de curtido de pieles. La proteína que se logra recuperar al eliminar el cromo de los objetos de piel es usada también como alimento de ganado.

A pesar de los grandes adelantos observados para el mejor desarrollo de las actividades del curtido de pieles, es necesario hacer notar que aún existen muchos problemas de contaminación, principalmente de aguas en los sitios en que se desarrollan este tipo de actividades. A pesar de ello, existen trabajos muy interesantes que demuestran que el consumo de agua puede abatirse significativamente mediante el uso de técnicas que involucran un mínimo consumo de recursos acuíferos. (17, 18)

Para lograr esto, se propone una serie de pasos de curtido en los cuales el consumo de agua se ve disminuido por efecto del uso de reactivos que resultan poco tóxicos. Este tipo de trabajos consisten en la propuesta de un nuevo tipo de proceso de curtido en el cual se generan como subproductos sales de sodio o potasio y agua (17, 18).

## **1.6 LOS PROBLEMAS DE CONTAMINACIÓN DE SUELOS Y AGUAS ASOCIADOS CON LAS ACTIVIDADES DE CROMADO DE METALES Y CURTIDO DE PIELS.**

### **1.6.1 LA INDUSTRIA DEL CROMADO DE METALES.**

Durante mucho tiempo, la industria del cromado de metales se ha consolidado como una de los principales factores de contaminación de grandes extensiones de suelos y aguas ubicados cerca de algún establecimiento dedicado a esta actividad. Esto es debido a que los efluentes que contienen sales de cromo y que provienen del desarrollo de esta actividad, son desechados por las alcantarillas sin recibir algún tratamiento previo a su desecho.

Como ya se había indicado, uno de los baños electrolíticos más usados para el proceso de cromado de metales es aquel que tiene por composición anhídrido crómico en medio ácido, dicha solución tiene un pH bastante bajo (generalmente menor a 0) lo que proporciona un medio excelente para la fuerte acción oxidante del anhídrido crómico, el cual bajo estas condiciones se encuentra en la forma de dicromatos ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Esto significa que el baño "clásico" de cromado es un agente altamente peligroso por naturaleza y que su manejo esta reglamentado, ubicándolo como un agente oxidante que representa graves daños a la salud de los seres vivos y al entorno en general. Sin embargo, dadas las características de la industria de la galvanoplastia y particularmente del sector dedicado al cromado de metales, es muy difícil mantener un estricto control de los desechos de sales de cromo provenientes de este tipo de industrias. La operación de labor casi artesanal con que se manejan este tipo de establecimientos evita que se cuente con el personal profesionalmente capacitado para verificar el cumplimiento de todas las reglamentaciones. Por otra parte, la Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP) así como aquellos organismos federales referentes al sector salud y del trabajo, son organismos con la facultad de garantizar en la medida de lo posible el cumplimiento de la normatividad en materia de seguridad, no solamente de las personas que laboren dentro de este tipo de industrias sino del ambiente en general.

Los desechos de cromo provenientes de estas microindustrias van a dar a la red de alcantarillado provocando graves daños, principalmente en los suelos y en el agua de los lugares cercanos al sitio en el que se realiza la descarga. Esto, sin contar con los daños que se van teniendo a lo largo del recorrido del contaminante por las vías acuíferas.

Existe una gran dificultad para que los residuos de cromo provenientes de esta actividad puedan ser tratados, y es el hecho de que son generados en pequeños talleres cuya operación se desarrolla con la ayuda de personas que conocen el oficio por que se ha transmitido de una familia a la otra, o a veces como parte de un negocio familiar, pero en la mayoría de los casos no se cuenta con una persona

responsable del proceso que haya adquirido los conocimientos necesarios en una institución de educación superior para efectuar el trabajo de cromado. La abundancia de este tipo de pequeños talleres, hace prácticamente imposible tener un estricto control del proceso, así como del tratamiento que los residuos de los baños "gastados" deben recibir para poder ser desechados o en su defecto, recibir la disposición final más conveniente.

### 1.6.2 LA INDUSTRIA DEL CURTIDO DE PIELS.

En México una de las aplicaciones más extensas de los compuestos trivalentes de cromo se encuentra en el sector del curtido de pieles. El tipo de procesos en los cuales un átomo de cromo se une mediante enlaces de coordinación a algunos de los componentes del colágeno es de los más usados, obteniéndose como resultado un producto de buenas características de suavidad y flexibilidad los cuales permiten una fácil manipulación de este producto para la manufactura de zapatos y productos terminados de piel. Sin embargo la principal característica que hace importante este proceso, es la transformación de un producto fácilmente degradable en otro que resiste por mucho tiempo la degradación biológica. Dentro de la geografía nacional, uno de los lugares famosos por sus procesos de curtido y manufactura de productos de piel es la ciudad de León, ubicada en el estado de Guanajuato. La industria del curtido de pieles, junto con las actividades textiles y del calzado, forman la principal actividad industrial de esta ciudad, ocupando cerca del 50% del total de ingresos. Este desarrollo genera y mantiene un gran número de empleos en el estado.

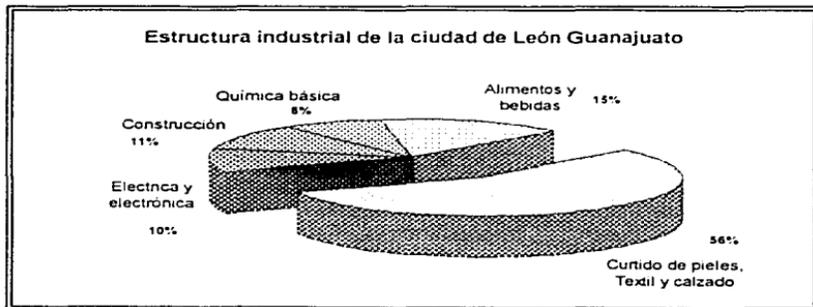


Figura 11. División industrial de la ciudad de Leon Guanajuato México. (19)

La tradición artesanal para la fabricación de zapatos, junto con la disponibilidad de materia prima y mano de obra barata, han permitido un gran desarrollo de la industria del calzado. En la ciudad de León, hay 500 establecimientos relacionados con la industria de la piel. Este desarrollo tan impresionante ha tenido un costo ambiental bastante grande, pues para el desarrollo de esta actividad se requiere contar en la misma región con lugares que fabriquen y expendan el sulfato básico de cromo y los productos taninos de origen vegetal que se utilizan para el desarrollo de esta actividad, lo que ha provocado que se distribuyan en suelo, agua y aire, sales de cromo y productos orgánicos en cantidades considerables.

El impacto ambiental se ha visto engrandecido por los precarios métodos que se tienen para que se observe el cumplimiento de la normatividad en cuanto a la emisión de contaminantes, tanto sólidos como líquidos. Además, como parte del desarrollo de esta actividad, existe una cantidad muy grande de productos volátiles que se eliminan al medio y que se caracterizan por su olor desagradable haciendo que esta actividad sea poco reconocida. Por otra parte, la regulación establece límites que son copia de los existentes en los países más desarrollados; dichos límites no pueden cumplirse en su mayoría, pues algunas empresas grandes que cuentan con grandes equipos y tecnología moderna, coexisten con un gran número de empresas tradicionales y de carácter familiar, cuyos métodos de trabajo son muy tradicionales sin que en este tipo de pequeñas empresas se cuente con la maquinaria necesaria y los conocimientos adecuados para poder cumplir con las normas oficiales mexicanas para el control de emisiones contaminantes. Esta situación de aparente "desventaja" para los grandes empresarios, hace que las normas oficiales no sean observadas con la debida objetividad.

Pese a lo expuesto anteriormente, existe en la ciudad de León Guanajuato un proyecto que involucra grandes inversiones de la iniciativa privada y del gobierno del estado, cuyo principal objetivo es la reubicación de las numerosas tenerías de carácter casero establecidas por mucho tiempo en la zona urbana de la ciudad, a un terreno ubicado fuera de la misma. Este terreno está fraccionado en pequeñas extensiones de suelo en donde los curtidores pueden realizar su trabajo sin contaminar la red de agua potable de la ciudad, ya que los desperdicios son separados y enviados al lugar de su tratamiento por medio de diferentes ductos. Esto permite que los residuos no se mezclen y su tratamiento en consecuencia, sea más fácil; el proyecto incluye también la inclusión dentro de esta zona industrial de una planta que realizará los tratamientos de residuos de cromo que provengan del conjunto de actividades del curtido de pieles reciclandolos dentro de los mismos establecimientos generadores de dichos residuos. El ambicioso proyecto abarca también el tratamiento de otros posibles contaminantes como lo son las proteínas degradadas provenientes del proceso completo, el tratamiento de los gases de sulfuro de sodio y del ácido sulfhídrico que provienen de la etapa de depilado, etc. El impulso de este mega-proyecto es muy conveniente para el desarrollo de León y

---

su consolidación como uno de los principales motores industriales de la región, asegurando además, el desarrollo sustentable de los procesos de curtido de pieles.

Estas últimas observaciones nos permitieron desarrollar este trabajo, pues el hecho de que los residuos de cromo transformados a especies útiles para otros sectores y los cuales son generados en nuestra Facultad no llegaran a contaminar otros sectores. Estas acciones podrían beneficiar tanto al sector curtidor como a la Facultad pues:

- El sector curtidor puede recibir (en pequeña cantidad) materia prima para el desarrollo de sus actividades, ahorrando en la adquisición de sales de cromo que pueden resultar caras sobre todo si consideramos que la mayor parte de los curtidores tienen sus establecimientos bajo un régimen familiar.
- La facultad ahorra al evitar el uso del confinamiento de los residuos de cromo que de otra manera deben ser enviados a los cementerios de residuos, de los cuales no existen muchos en nuestro país
- El ejemplo dado por la facultad al transformar pequeños volúmenes de residuos, puede motivar a los empresarios a desarrollar las tecnologías necesarias para que los residuos de cromo provenientes de sectores como el de las cromadoras de metales sean también transformados y orientados a sectores que usen estos residuos.

Esta última solución es a corto plazo, pues se espera que más adelante todas las empresas tengan la capacidad de organización como la mostrada por la iniciativa privada junto con el gobierno del estado de León en la construcción, puesta en marcha y consecuente disminución de uno de los problemas más grandes en la ciudad de León: la contaminación con cromo.

Por ahora, es necesario implementar esquemas de cooperación que permitan a los empresarios actuales tener la visión de un desarrollo industrial que permita la implementación de la técnica empleada en los países industrializados a la par con el desarrollo ambiental mediante el equilibrio de los ecosistemas con el propósito de lograr un verdadero desarrollo sustentable con tecnologías verdes en donde algunas empresas intercambien sus residuos para beneficio de otros sectores en los que dichos residuos, puedan ser materia prima de un proceso

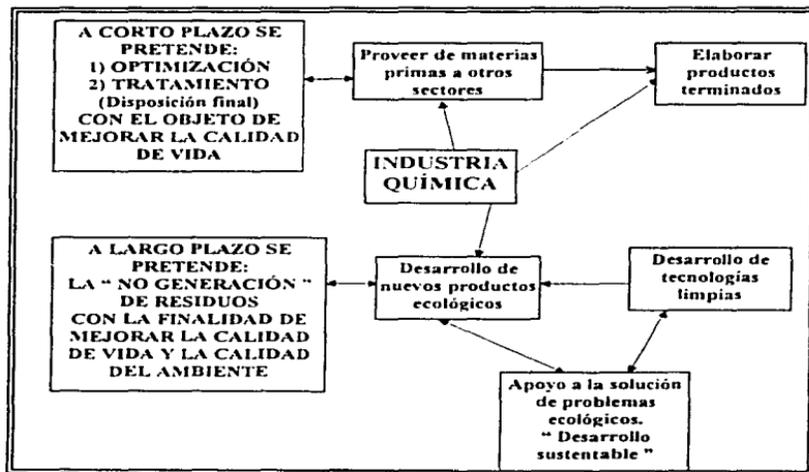


Figura 12. Estrategia de trabajo para evitar la generación de contaminantes.

## **PARTE EXPERIMENTAL.**

## 2. PARTE EXPERIMENTAL.

### 2.1 PRIMER TRATAMIENTO. OBTENCIÓN DE SALES DE CROMO A PARTIR DE $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Para este tratamiento, se siguió el esquema de tratamiento para residuos de cromo tradicional que se desarrolló en el LOMyMARP y el cual consiste de dos pasos fundamentales:

- Reducción del Cr (VI) que hay en el residuo hasta obtener Cr (III) auxiliándose de algún agente reductor.
- Precipitación química del Cr (III) como hidróxido usando para ello alguna base. Dicha sal es mandada a confinamiento controlado (8)

Para obtener una sal de cromo potencialmente útil en otros sectores industriales, se necesitó desarrollar un nuevo paso, consistente en redissolver el  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para obtener el sulfato de cromo.

El esquema del procedimiento de esta primera fase del trabajo experimental se presenta en el diagrama de la figura 13.

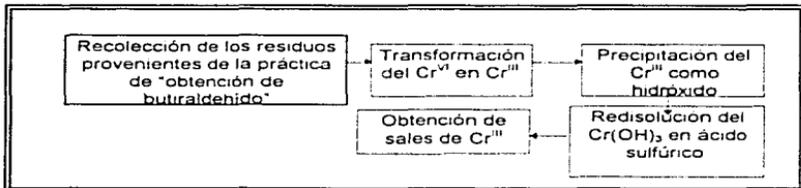


Figura 13 Esquema de trabajo en la 1ª etapa.

#### 2.1.1 ELECCIÓN DEL AGENTE REDUCTOR APROPIADO

Existen numerosos reactivos que pueden ser empleados para reducir el cromo desde el estado de oxidación de (VI) hasta (III). De entre todos ellos, es necesario considerar solo aquellos que resulten baratos, de fácil adquisición, que no sean tóxicos o generen subproductos que resulten más dañinos que el cromo mismo, que sean fácilmente manejables y que reaccionen de manera cuantitativa con el Cr (VI). Se eligieron los siguientes agentes reductores por encontrarse en el laboratorio y porque su manejo es fácil dadas sus propiedades físicas.

- ↳ Na<sub>2</sub>S
- ↳ NaHSO<sub>3</sub>
- ↳ FeSO<sub>4</sub>
- ↳ Etanol
- ↳ Formaldehído

### 2.1.2 ELECCIÓN DE LA BASE PARA PRECIPITAR EL Cr(OH)<sub>3</sub>

Quando se ha reducido por completo el Cr (VI), se procede a precipitar químicamente el Cr III formado. Para ello, se usa una base; en el caso del proceso desarrollado en el LOMyMARP se usaron las siguientes bases:

- ↳ Lejía de sosa
- ↳ Cal

### 2.1.3 REDISOLUCIÓN DEL Cr(OH)<sub>3</sub> EN ÁCIDO SULFÚRICO PARA OBTENER SULFATO DE CROMO.

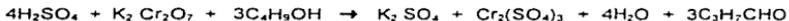
Quando se ha obtenido el hidróxido de cromo, se procede a filtrar este precipitado, redisolverlo en soluciones de ácido sulfúrico con diferentes concentraciones. Una vez redisoluelto, se procede a ajustar el pH y calentar para poder eliminar el disolvente (agua) y obtener los cristales de sulfato básico de cromo que puede ser potencialmente usado en la industria del curtido de pieles.

## 2.2 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA 1ª ETAPA.

### 2.2.1 REDUCCIÓN DEL Cr (VI).

En un principio, se realizaron pruebas cualitativas para determinar la utilidad de los agentes reductores mencionados. Para ello, se procedió a agregar el agente reductor en frío a soluciones de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sin tener cuantificación de la cantidad de Cr (VI) que se debía reducir. En consecuencia, se ignoraba también la cantidad de agente reductor que debería emplearse.

La cantidad de agente reductor empleada en cada caso era poco confiable y no existía indicio alguno que indicara que el Cr (VI) había sido reducido en su totalidad. En el caso de los reductores se procedió a calcular un valor aproximado del agente reductor que debería emplearse en base a la reacción de obtención de *n-butiraldehído* que es la reacción de donde provienen los residuos de cromo útiles para este trabajo.



Tomando en cuenta que la cantidad de reactivos empleada para realizar el experimento es de 3.8 g. de dicromato de potasio y 3.2 ml de *n-butanol*, podemos obtener el reactivo limitante:

| Reactivo          | Cantidad empleada          | Peso molecular | No de mol |
|-------------------|----------------------------|----------------|-----------|
| $K_2Cr_2O_7$      | 3.8 g.                     | 298 g/mol      | 0.1275    |
| <i>n</i> -butanol | 3.2 ml ( $\rho=0.81$ g/cc) | 74.12 g/mol    | 0.0350    |

Tabla 8. Relaciones estequiométricas de la reacción entre *n*-butanol y dicromato de potasio

De acuerdo al número de mol de cada reactivo, y haciendo la consideración de que la única reacción que se lleva a cabo bajo las condiciones descritas en la sección 1.4.3.1, es la presentada anteriormente se tiene la siguiente regla de tres para calcular cual es el número de mol de *n*-butanol que reaccionara con 3.8 g. de  $K_2Cr_2O_7$ .

$$1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \text{ ————— } 3 \text{ mol } n\text{-butanol} \\ 0.1275 \text{ mol —————}$$

La respuesta a esta sencilla regla de tres es que se requieren 0.3825 mol de *n*-butanol para que reaccione por completo el dicromato de potasio. Puede verse a simple vista que el reactivo limitante en este caso es el *n*-butanol pues solamente se tienen 0.035 mol de este reactivo

$$3 \text{ mol } n\text{-butanol ————— } 1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \\ 0.035 \text{ mol —————}$$

Se requieren 0.012 mol de dicromato para que reaccione todo el *n*-butanol para formar el *n*-butiraldehído. Sin embargo, se tienen 0.1275 mol de  $K_2Cr_2O_7$ , de donde se puede observar que se tienen 0.1155 mol en exceso de dicromato. La reacción considerada es solamente para la obtención de *n*-butiraldehído; sin embargo, la reacción de oxidación del aldehído para obtener ácido butírico también es posible, por lo que la cantidad de dicromato de potasio residual es menor.

## 2.2.2 OBTENCIÓN DEL HIDRÓXIDO DE CROMO.

Antes de continuar con la descripción de las técnicas empleadas, es necesario describir un poco las características del hidróxido de cromo, éste es un compuesto gelatinizado por lo que es difícil de manejar ya que no se puede filtrar y requiere de un gran tiempo para secarse. Al agregar algún agente floculante (sales de hierro y/o aluminio), se precipita de una mejor manera el hidróxido de cromo. Sin embargo, el precipitado obtenido es una mezcla de hidróxidos férrico-crómico, aluminico-crómico o férrico-aluminico-crómico dependiendo del floculante empleado. Esto representa un aumento en el volumen de los residuos, dificulta su manejo posterior y aumenta los costos por concepto de confinamiento por ser una mayor cantidad de residuos.

Para la elección de la base óptima, se realizaron las pruebas necesarias agregando el reactivo hasta la precipitación del hidróxido. Se filtra el sólido formado

y se agrega más base al filtrado. En el caso de que sea necesario, se adiciona la base hasta la eliminación total del Cr (III) de las aguas remanentes. Esto se verifica por un análisis de las aguas residuales con absorción atómica observándose que la cantidad de cromo III en estas aguas es menor a 5 ppm. (24). El hidróxido obtenido se utiliza para la formación del compuesto de cromo III que se busca.

### 2.2.3 REDISOLUCIÓN DEL HIDRÓXIDO DE CROMO EN SOLUCIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO. OBTENCIÓN DE SULFATO DE CROMO.

Una vez que se obtiene el hidróxido de cromo en ausencia las de sales de otros metales, es necesario redisolverlo en soluciones de ácido sulfúrico, pues los hidróxidos metálicos reaccionan con ácidos para formar las sales correspondientes:



En el caso del  $\text{Cr(OH)}_3$ , al redisolverlo en solución de ácido sulfúrico, se debe obtener una solución de sulfato de cromo.

Las concentraciones utilizadas de ácido sulfúrico se enlistan a continuación:

| Muestra | Concentración $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ |
|---------|--|
| 1.      | 1:10   |
| 2.      | 1:9  |
| 3.      | 1:8  |
| 4.      | 1:7  |
| 5.      | 1:6  |
| 6.      | 1:5  |
| 7.      | 1:4  |
| 8.      | 1:3  |
| 9.      | 1:2  |
| 10.     | 1:1  |

Tabla 9. Soluciones de ácido sulfúrico empleadas

Las soluciones formadas al redisolver el hidróxido de cromo en las soluciones de ácido sulfúrico, pueden ser concentradas por eliminación gradual del agua la cual es el disolvente en el que se encuentran disueltas las sales.

### 2.3 SEGUNDO TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS. CUANTIFICACIÓN DEL Cr (VI) RESIDUAL Y PROPUESTA DE UN NUEVO AGENTE REDUCTOR

Durante esta segunda fase experimental, se cuantificó la cantidad de Cr (VI) que hay en los residuos provenientes del experimento 'Oxidación de alcoholes: obtención de *n*-butiraldehído' con el objeto de tener una idea de la cantidad de agente reductor que se debe emplear. Para poder cuantificar el Cr (VI) se usó un método colorimétrico basado en la reacción que sufre el Cr (VI) con la difenilcarbazida en medio ácido, pues se desarrolla un color rosa intenso que puede medirse espectrofotométricamente en un espectrofotómetro de UV-Vis.

El plan de trabajo para la realización de esta segunda etapa de la parte experimental fue el siguiente:

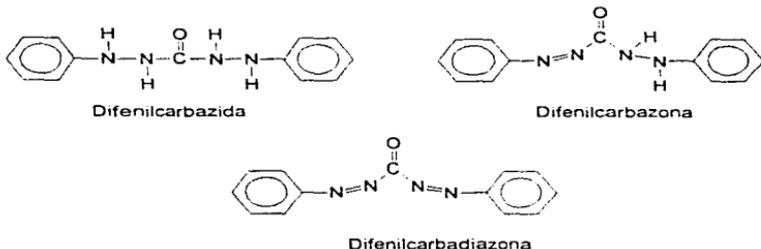
- ↳ Realizar 8 experimentos de la práctica tomando en cuenta las variables de temperatura y tiempo de reacción.
- ↳ Hacer el tratamiento de cada uno de los residuos generados mediante el tratamiento propuesto a continuación.
  - \* Reducir el Cr (VI) residual utilizando preferentemente sacarosa como agente reductor para garantizar la calidad del sulfato básico de cromo que se desea obtener. Determinar la cantidad de agente reductor empleado en cada caso.
    - \* Se espera que solo se contenga en solución al sulfato de cromo en medio ácido y algunas trazas de materia orgánica; mediante un manejo adecuado del pH, se puede cristalizar como sulfato básico de cromo.
    - \* En caso de que no cristalice el sulfato de cromo, se debe eliminar un poco de agua mediante evaporación gradual, por calentamiento de las soluciones.
    - \* Caracterizar el compuesto obtenido por obtención de su espectro UV-Vis.
- ↳ Otra de las posibilidades para poder reutilizar el cromo es en la industria de la galvanoplastia. Para ello se pueden reoxidar las sales de Cr (III) utilizando como agente oxidante  $H_2O_2$  en medio básico. Se hacen nuevamente los experimentos y se determina la cantidad de  $H_2O_2$  que se requiera. En este caso, es muy importante eliminar la materia orgánica presente en los residuos con ayuda de un disolvente orgánico inmiscible con el agua, pues uno de los factores fundamentales para utilizar el compuesto obtenido dentro del proceso de cromado de metales es su pureza.
- ↳ Esta posible ruta permitiría que el cromato obtenido pudiera transformarse en dicromato por un tratamiento ácido, e incluso ser reciclado en la misma práctica.

### 2.3.1 MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL Cr (VI) REMANENTE EN LOS RESIDUOS A LOS QUE SE LES HARÁ EL TRATAMIENTO.

Con el propósito de conocer la cantidad de Cr (VI) que debe ser reducido para tener una idea de la cantidad de agente reductor que debe agregarse, es necesario cuantificar el Cr (VI) que se tiene en los residuos.

Existen varios métodos para la cuantificación del cromo con estado de oxidación (VI), entre todos los métodos existentes para dicha operación, el más importante es el método colorimétrico para la cuantificación de Cr (VI) usando difenilcarbazida.

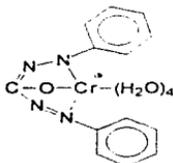
Las soluciones fuertemente ácidas de los cromatos reaccionan con la difenilcarbazida desarrollando un color violeta intenso a rosa intenso aun cuando solamente estén presentes trazas de Cr (VI). Se cree que el cromato en medio ácido, oxida la difenilcarbazida a difenilcarbazona, la cual es incolora en solución y después a otro compuesto de color amarillo pálido conocido como difenilcarbadiazona:



En esta reacción, a diferencia de otras del ión cromato, al parecer no hay producción de Cr (III). Sin embargo, al parecer, se forma Cr (II). La difenilcarbazida reacciona con el Cr (VI) en una relación de 3:2 (26); al emplear dimetilformamida como disolvente, la difenilcarbazida, reacciona lentamente con Cr (III) dando una coloración púrpura. Esta reacción no se observa en medio acuoso, por lo que se puede deducir que la prueba con difenilcarbazida es una prueba selectiva para el ion Cr (VI) en medio acuoso.

En medio acuoso, la difenilcarbazona reacciona con Cr (II) desarrollando el mismo color pero con la difenilcarbazida el Cr (II) no tiene la propiedad de poder

generar color alguno. Estas aparentes discrepancias hacen dudar sobre la especie responsable del color desarrollado en esta prueba. Algunos autores se aventuran a decir que la especie reaccionante, el Cr (VI) se reduce hasta una valencia de (III), sin embargo, el hecho de que en DMF, el Cr (III) reaccione lentamente con la difenilcarbazida desarrollando la coloración característica, mientras que el Cr (II) reacciona con la difenilcarbazona en medio acuoso desarrollando el mismo color, genera muchas dudas sobre cual sea la verdadera especie reaccionante. Este último hecho hace que se tenga la idea de que la especie formada al reaccionar el Cr (VI) con la difenilcarbazona en medio acuoso es una especie de Cr (II). Sin embargo, la especie reaccionante no se conoce aún. Lo importante es que cuando se tiene Cr (VI) en cantidades pequeñas, éste puede ser cuantificado por el método de la difenilcarbazona. Se piensa que la especie responsable del color desarrollado es la siguiente (pero no se ha podido establecer con exactitud cual sea la estructura del compuesto colorido, se piensa que probablemente es un complejo hexacoordinado)



Probable especie responsable del desarrollo de color en la prueba de Difenilcarbazona con Cr (VI)

Cuando el cromo se encuentra formando una mezcla de sus dos principales estados de oxidación: Cr (VI) y Cr (III), el producto de reacción del Cr (VI) con la difenilcarbazona, puede ser extraído convenientemente en algún disolvente orgánico como puede ser el cloroformo o el alcohol isomilico en presencia de una suficiente cantidad de aniones como acetato, perclorato, sulfato o cloruros. (26)

La reacción entre el Cr (VI) en medio ácido y la difenilcarbazona, es la base del mejor método para la identificación y cuantificación de pequeñas cantidades de cromo. El método es específico para el Cr (VI) en el sentido de que el único elemento que reacciona de manera semejante, desarrollando un compuesto colorido es el molibdeno en estado de oxidación (VI) en medio ácido, aunque la reacción es menos específica. Las sales de Hg (I) y (II) desarrollan en presencia del reactivo una coloración azul o azul-violeta a valores de pH muy bajos. Por el contrario, a valores altos de pH, la reacción es poco apreciable. Los iones Fe (III) y V (V) afectan la identificación del cromo pues desarrollan al reaccionar con el reactivo, un color que va de amarillo pálido a amarillo café. Este producto colorido

absorbe en la región del espectro visible aproximadamente alrededor de 460 nm, una región muy cercana a la zona de absorción del compuesto formado con difenilcarbazida y Cr (VI). Por esto es conveniente eliminar los iones férricos de la solución con el fin de evitar la interferencia de este ion en la cuantificación del Cr (VI).

Una de las condiciones principales para poder desarrollar el color en esta prueba es la acidez del medio. Se recomienda el uso de ácido sulfúrico para la regulación del pH. La concentración de ácido en las soluciones tanto para la curva patrón como para las soluciones a las que se desea determinar la cantidad de Cr (VI) debe ser de aproximadamente 2N, aunque concentraciones menores de ácido son convenientes ya que el color desarrollado es más brillante y más estable.

La solución del complejo formado al reaccionar el Cr (VI) con difenilcarbazida en medio ácido, sigue perfectamente la ley de Lambert y Beer: (Anexo 3)

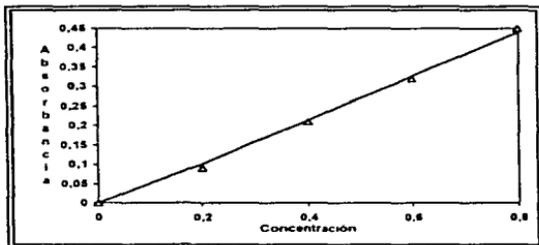


Figura 14. Curva de calibración del complejo Cr-DFC

### 2.3.2 CRITERIOS PARA LA ELECCIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE CUANTIFICACIÓN DE Cr (VI).

Teniendo en cuenta todas las consideraciones anteriores, se pueden analizar los siguientes puntos para determinar si la cuantificación de Cr (VI) es posible usando el método colorimétrico descrito con anterioridad.

- ↳ Para empezar, la interferencia de otros iones en los residuos de cromo no existe pues para la realización de la práctica que origina dichos residuos, se utilizan reactivos químicamente puros, por lo que la interferencia de cualquier ion metálico que pudiera afectar el desarrollo del color característico de esta prueba se debe descartar.

- El complejo Cr-DFC (difencilcarbazida) se puede extraer de medios acuosos lo suficientemente salinos, por lo que el complejo formado en los residuos puede extraerse de manera muy sencilla en algún disolvente orgánico dada la alta concentración de sales de Cr (III) que tienen por contraion al sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).
- Como el Cr (III) no reacciona con la difencilcarbazida, es posible realizar las determinaciones de Cr (VI) en los residuos pues se tiene gran cantidad de Cr (III) y el Cr (VI) se encuentra en trazas
- La disponibilidad de un espectrofotómetro de UV-visible, hace posible que se realice la cuantificación del Cr (VI) por este método colorimétrico.

Las razones expuestas anteriormente, son suficientes para optar por el método de la difencilcarbazida para la cuantificación del Cr (VI) remanente en los residuos de la práctica de obtención de n-butiraldehído.

## 2.4 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS EN ESTA ETAPA.

### 2.4.1 CUANTIFICACIÓN DEL Cr (VI).

Para poder realizar la cuantificación de los residuos de Cr (VI), fue necesario realizar 8 reacciones del experimento antes mencionado con el objeto de tener la cantidad suficiente de residuos de cromo para poder cuantificar en estos residuos la cantidad de Cr (VI). Las condiciones resumidas en la siguiente tabla indican la manera en como se hicieron las reacciones.

| Reacción | Tiempo (min.) | Cantidad de <i>n-Butanol</i> | Cantidad de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Cantidad de $\text{H}_2\text{SO}_4$ | Temperatura |
|----------|---------------|------------------------------|---|-------------------------------------|-------------|
| 1.       | 30            | 3.2 ml                       | 3.8 g   | 2.5 ml                              | Ebullición  |
| 2.       | 45            | 3.2 ml                       | 3.8 g   | 2.5 ml                              | Ebullición  |
| 3.       | 20            | 3.2 ml                       | 3.8 g   | 2.5 ml                              | Ebullición  |
| 4.       | 45            | 3.2 ml                       | 3.8 g   | 2.5 ml                              | Ebullición  |
| 5.       | 40            | 3.2 ml                       | 3.8 g   | 2.5 ml                              | Ebullición  |
| 6.       | 45            | 3.2 ml                       | 3.8 g   | 2.5 ml                              | Ebullición  |
| 7.       | 45            | 3.2 ml                       | 3.8 g   | 2.5 ml                              | Ebullición  |
| 8.       | 45            | 3.2 ml                       | 3.8 g   | 2.5 ml                              | Ebullición  |

Tabla 10. Condiciones de reacción empleadas.

Las reacciones se llevaron a un volumen conocido (50 ml) para poder de esta manera facilitar los cálculos de la cuantificación del Cr (VI).

Para la realización de la curva patrón del complejo Cr-DFC, se realizaron diluciones de una solución de 100 ppm de Cr (VI). A continuación se describe la forma en como se prepararon las soluciones de Cr VI y difencilcarbazida

Para la solución de 100 ppm de Cr VI, se uso dicromato de sodio grado R. A. para la cual se tomaron en cuenta las siguientes relaciones estequiométricas

1) El dicromato de sodio tiene un peso fórmula de 298 g/mol si se considera a esta especie como dihidratada  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

2) De acuerdo a la fórmula del dicromato de sodio, se tienen dos átomos de cromo por cada molécula de este compuesto. Esto significa que por cada peso fórmula de dicromato de sodio, se tiene dos pesos atómicos de cromo o lo que es lo mismo por cada 298 gramos de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se tienen 104 gramos de cromo. Si el peso fórmula del dicromato, lo expresamos en mg/mmol, se encuentra que por cada 298 mg de esta especie, se tienen 104 mg de cromo. Entonces por una sencilla operación se puede saber la cantidad de dicromato de sodio dihidratado que se requiere para tener 100 mg de cromo.

$$\begin{array}{l} 104 \text{ mg Cr} \text{-----} 298 \text{ mg Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ 100 \text{ mg Cr} \text{-----} x \text{ mg Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

Al resolver esta regla de tres, se obtienen 286.53 mg de dicromato.

Los 286.53 mg de dicromato serían necesarios para obtener un litro de solución de dicromato de sodio de 100 ppm de Cr (VI). Dado que solo se quieren obtener 100 ml de esta solución, debemos pesar la décima parte de la cantidad calculada y diluir en agua hervida aforando hasta 100 ml. Una solución de 100 ppm de Cr (VI) esta muy concentrada para poder obtener concentraciones que vayan del orden de 0.2 a 1 ppm de Cr (VI); para poder cumplir con la cantidad de Cr (VI) necesaria, se hizo una dilución de la solución obtenida de 100 ppm, se toma una alícuota de 10 ml que se diluye a 100 ml para obtener de esta manera, una solución de 10 ppm de Cr (VI) que se utiliza para preparar las soluciones con las concentraciones de Cr (VI) necesarias para realizar la curva de calibración.

Para la solución de difenilcarbazida, se busco el medio ideal para hacer reaccionar este producto con el Cr (VI). Existen varias formas de preparar solución de difenilcarbazida en acetona o en etanol. En cuanto a la posibilidad de que el Cr (VI) pueda oxidar a este último disolvente, la reacción entre la difenilcarbazida y el Cr (VI) es más rápida y debe existir en todos los casos un exceso del reactivo DFC garantizando de esta manera el que el Cr (VI) no pueda oxidar otra cosa mas que al reactivo.

Para preparar el reactivo en el primer disolvente, se recomienda usar 0.25 g del reactivo en 100 ml de acetona de calidad HPLC (High Performance Liquid Chromatography). La solución así preparada debe usarse inmediatamente para evitar su descomposición. Un cambio en el color de la solución al tornarse esta en tonalidades café indica que debe desecharse esta solución.

Para preparar la solución del reactivo en etanol, se puede usar este disolvente de manera directa preparando una solución del reactivo al 25%. Sin embargo, el tiempo de utilidad del reactivo así preparado es muy limitado. Por esta razón se recomienda preparar el reactivo de la siguiente manera:

4 g. de Anhídrido ftálico se disuelven en 30 ml de etanol al 95% con calentamiento. Se agrega una solución de 0.25 g. del reactivo en 20 ml del mismo disolvente, mientras la solución este aún caliente se diluye a 100 ml con el mismo etanol.

Las soluciones de Cr (VI) y difenilcarbazida pueden mantenerse en refrigeración mientras no se utilicen para poder conservarse por varios meses (27)

En la siguiente tabla se resumen las cantidades de reactivos empleadas para preparar las soluciones para la curva de calibración.

| Tubo | Solución 0.25%<br>DFC (ml) | Solución 10 ppm<br>Cr (VI) (ml) | Solución 4N<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml) | Aforar a |
|------|----------------------------|---------------------------------|--|----------|
| 0    | 1                          | 0                               | 12.5   | 25 ml    |
| 1    | 1                          | 0.5                             | 12.5   | 25 ml    |
| 2    | 1                          | 1.0                             | 12.5   | 25 ml    |
| 3    | 1                          | 1.5                             | 12.5   | 25 ml    |
| 4    | 1                          | 2.0                             | 12.5   | 25 ml    |

Tabla 11. Cantidad de reactivos para las soluciones de curva patrón de DFC

Dado que el intenso color oscuro del Cr (III) hará muy difícil la cuantificación del Cr (VI), es necesario que al usar este método se deba extraer el complejo formado en un disolvente orgánico que puede ser el alcohol isoamílico o el cloroformo, aunque hay una mejor extracción en el primer disolvente mencionado. Para poder hacer esto, es necesario que a las soluciones del complejo cromo-DFC en agua se le realicen extracciones en alcohol isoamílico con el objeto de tener una curva de calibración en medio acuoso y otra curva de calibración en medio orgánico.

Para realizar la curva de calibración en medio orgánico, es necesario formar el complejo Cr-DFC en medio acuoso y después extraer en alcohol isoamílico el complejo formado. Para ello, se emplearon las soluciones acuosas del complejo en medio acuoso en las cuales se puso el doble de solución de 10 ppm de Cr (VI) del que se utilizó para la realización de la curva de calibración. Se realizaron las extracciones en 5 ml de alcohol isoamílico y se separaron las dos fases. Las porciones colectadas de alcohol isoamílico se aforaron a 25 ml y se determinó la longitud de máxima absorción; a esta  $\lambda$  máxima se tomaron las lecturas y se realizó la curva patrón.

Para medir la cantidad de Cr (VI) en los problemas, se realizó el procedimiento descrito a continuación:

- ↳ De los residuos de las reacciones (aforadas a 50 ml), se tomaron 0.5 ml que se colocaron en un embudo de separación, se agregaron 5 ml de alcohol isoamílico y 23.5 ml de agua así como 1 ml del reactivo etanólico de DFC.
- ↳ Se agita el contenido del embudo de separación y se espera a que se separen las fases, la fase orgánica se deposita en un matraz volumétrico de 25 ml y se afora con alcohol isoamílico.
- ↳ Se hacen las lecturas en el espectrofotómetro de UV-Vis a 580 nm.

#### 2.4.2 REDUCCIÓN DEL Cr (VI) PRESENTE EN LOS RESIDUOS.

Para la reducción del Cr (VI) residual, se utilizó como agente reductor del mismo, a la sacarosa, pues los curtidores emplean este reductor para hacer sus soluciones curtientes. Los curtidores parten de una solución de dicromato de potasio en medio ácido. Esta solución se calienta hasta 80° C y se agrega poco a poco una solución de sacarosa. La adición de la solución de sacarosa se hace lentamente, pues la reacción de reducción del Cr (VI) es muy exotérmica. (10) La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Además del sulfato básico de cromo y el sulfato de sodio, se forman un gran número de subproductos orgánicos ya que la reacción de oxidación no es completa hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Estos subproductos son útiles dentro del proceso de curtido de pieles.

Teniendo este factor en cuenta, la reducción del Cr (VI) presente dentro de los residuos puede hacerse con sacarosa como agente reductor. Hasta ahora no se había tomado en cuenta que dentro de los residuos se tienen trazas de materia orgánica, pues el residuo proviene de una reacción de oxidación de un alcohol primario por lo que dentro de los posibles residuos se encuentra un poco de ácido butírico producto de la oxidación del *n-butiraldehído*. Este ácido puede ser removido desde un principio, pero se espera que no tenga un efecto perjudicial para el proceso de curtido de pieles ya que todos los subproductos de la reacción de reducción del Cr (VI) con sacarosa son productos orgánicos de hasta 3 o 4 átomos de carbono, los cuales sirven para regular el poder curtiente de las sales de cromo. De hecho, existen procesos en los cuales se agregan pequeñas cantidades de ácido fórmico con el objeto de enmascarar al cromo y que de esta manera el proceso de curtido sea auto-regulado. (14, 15)

Dependiendo de la cantidad de Cr (VI) presente en cada residuo, será la cantidad de sacarosa que debe agregarse.



P.M.=298 mg/mmol

P.M.=342mg/mmol

Si se le llama  $\chi$  a la cantidad de Cr (VI) expresada en número de mmol presente en los residuos, se tiene la siguiente regla de tres.

$$\begin{array}{l} 8 \text{ mmol Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ ----- } 1 \text{ mmol sacarosa.} \\ \chi \text{ mmol Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ ----- } \eta \text{ mmol sacarosa.} \end{array}$$

$\eta$  representa el número de mmol de sacarosa necesario para reducir el Cr (VI) de los residuos; se recomienda agregar un exceso del 50% de sacarosa para asegurar que todo el Cr (VI) sea reducido hasta Cr (III). Al multiplicar  $\eta$  por 342 que es el peso molecular de la sacarosa, se obtiene la cantidad necesaria de sacarosa en mg. Para poder agregar la sacarosa se hizo una solución de 0.1 g (100 mg) de sacarosa en 100 ml de agua. Con este procedimiento se obtiene una solución cuya concentración es de 100mg/0.1L= 1000mg/L o 1000 ppm de sacarosa.

Para reducir el Cr (VI) se calienta el residuo hasta 80 °C y se agregan los ml calculados para que la cantidad necesaria de sacarosa se incorpore a la mezcla de reacción. Para saber si todo el Cr (VI) ha reaccionado, se puede emplear el reactivo de difenilcarbazida como indicador colorido. Para lograr esto, se pone una gota de la mezcla de reacción en un vidrio de reloj y se procede a dejar caer una gota del reactivo mencionado. El desarrollo inmediato de la coloración característica de esta prueba, indica la presencia de Cr (VI) en el residuo, por lo que debe mantenerse el calentamiento por más tiempo y/o agregar más agente reductor.

### 2.4.3 NEUTRALIZACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DEL SULFATO DE CROMO.

Para este procedimiento, se puede precipitar el Cr (III) como hidróxido pero se recomienda ajustar el pH en 7 u 8 y eliminar disolvente por eliminación gradual de agua mediante calentamiento moderado. Con el objeto de regular el pH, se recomienda usar como base una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 M. Puede usarse también una solución 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pero se observó que se incrementa el volumen del residuo, por lo que una solución 1 M es la más adecuada para esta operación.

Una vez que se neutraliza el residuo, se debe calentar para eliminar el agua que sirve como disolvente, con el objeto de permitir la cristalización del sulfato de cromo.

## 2.5 REOXIDACIÓN DE LOS RESIDUOS DE Cr (III) A COMPUESTOS DE Cr (VI).

Para poder oxidar los compuestos de Cr (III) para obtener sales de Cr (VI) que podrían ser empleadas en la misma práctica de obtención de *n*-butiraldehído, se pretendía emplear como reactivos oxidantes hipoclorito de sodio comercial y peróxido de hidrógeno comercial. Ambas reacciones redox se llevan a cabo en medio básico, por lo que se obtendría cromato de sodio. Sin embargo, esta parte experimental no se llevo a cabo por que de acuerdo a la experiencia previa dentro del laboratorio, las sales de Cr (III), emplean una gran cantidad de oxidante; los oxidantes empleados se encuentran muy diluidos por lo que el volumen empleado de éstos sería muchísimo, además de que los compuestos obtenidos quedarían bastante diluidos.

La poca eficiencia de los métodos empleados en el laboratorio y la enorme cantidad de reactivos empleados hacen poco atractiva la obtención de sales de Cr (VI) por lo que la opción más rentable es la obtención de sales de Cr (III) las cuales se obtienen de una manera más sencilla.

## **RESULTADOS Y DISCUSION.**

### 3 RESULTADOS Y DISCUSION.

#### 3.1 PRIMER TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS. OBTENCIÓN DE SULFATO DE CROMO A PARTIR DE HIDRÓXIDO DE CROMO.

De acuerdo a las técnicas descritas en la sección 2.2, en esta sección se presentan los resultados del primer tratamiento de los residuos de cromo provenientes de la reacción de obtención de *n-butilaldehído*. Para presentar de una mejor manera los resultados, se analizan estos últimos de acuerdo a los pasos descritos en el capítulo anterior.

##### 3.1.1 CANTIDAD EMPLEADA DE REDUCTORES; ELECCIÓN DEL MEJOR REACTIVO.

Para la elección del agente reductor ideal, se realizó un estudio de costos y beneficios en el cual se analizaron las cantidades de reductor empleados para cada reductor comparándolos en su efectividad para reducir 1 Kg de dicromato de sodio.

Los reductores empleados fueron los enlistados en la Sección 2.1.1, en el Anexo 2, se presenta una descripción detallada de las propiedades físicas y químicas de los reactivos empleados, así como las hojas de seguridad de dichos compuestos (B. 43)

Es lógico pensar que la reducción de 1 Kg. de dicromato de potasio representa un gasto enorme en reactivos y genera una cantidad muy grande de residuos de Cr (III). Por esta razón se realizaron los experimentos tomando como base 1 g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Las reacciones balanceadas así como las relaciones estequiométricas resultantes de hacer reaccionar cada uno de los reductores mencionados con el dicromato de sodio son presentadas a continuación.



En todos los casos, se empleo 1 gramo de dicromato de sodio, el cual representa 0.00382 mol de este compuesto. De acuerdo a la relación molar, con cada uno de los reactivos se requieren de 3 moles de sulfuro de sodio, o de etanol,

o de bisulfito de sodio o de formaldehído, para reducir 1 mol de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Por medio de operaciones sencillas es posible conocer la cantidad de gramos de cada reductor que son necesarios para la reducción del dicromato de sodio. Para reducir 1 gramo de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se requieren 0.01146 mol de  $\text{Na}_2\text{S}$ , de  $\text{NaHSO}_3$ , de etanol o de formaldehído, mientras que, para el caso del sulfato ferroso se requiere 0.0229 mol de este compuesto.

La siguiente tabla resume las cantidades de reductor necesarias para reducir la cantidad indicada de dicromato de sodio.

| Agente reductor       | Peso molecular de reductor | Masa del reductor |
|-----------------------|----------------------------|-------------------|
| $\text{Na}_2\text{S}$ | 78.0 g/mol                 | 0.894 g           |
| $\text{NaHSO}_3$      | 104.0 g/mol                | 1.192 g           |
| $\text{FeSO}_4$       | 151.85 g/mol               | 3.480 g           |
| Etanol                | 46.0 g/mol                 | 0.264 g           |
| Formaldehído          | 30.0 g/mol                 | 0.344 g           |

Tabla 12. Cantidad calculada de reductores para 1 gramo de dicromato de sodio.

El estado de agregación de los reductores empleados es sólido para los tres primeros, mientras que para los dos últimos el estado de agregación es líquido. En la siguiente tabla se presenta la pureza de los reactivos, la densidad de los mismos y en base a ello, se presenta el volumen requerido de los reductores líquidos.

| Reductor     | % de pureza | densidad (g/cc) | volumen requerido |
|--------------|-------------|-----------------|-------------------|
| Etanol       | ≈ 95%       | 0.789           | 0.340 ml          |
| Formaldehído | ≈ 30%       | 0.815           | 1.055 ml          |

Tabla 13. Volumen calculado de reductores líquidos.

### 3.1.2 COSTO DE LOS REDUCTORES.

La técnica empleada para determinar el costo del tratamiento de los residuos de Cr (VI) fue la siguiente: se pesaron 10 g de dicromato de sodio y se disolvieron en agua previamente hervida. Esta solución se llevo a un matraz volumétrico de 100 ml y se completo el volumen hasta la marca de aforo con agua destilada. De esta solución se tomaron alícuotas de 10 ml que se pusieron en vasos de precipitados. A estas alícuotas se les agregaron 10 ml más de agua junto con las cantidades de reductor calculado. La reducción completa del Cr (VI) se llevo a cabo agregando pequeñas cantidades más de reductor. El final de la reacción REDOX se detectó mediante el uso de difenilcarbazida en etanol, indicando el fin de la reacción la ausencia de un color rosa intenso.

Como ya se indicó, se emplearon pequeñas cantidades más de reductor. Así, la cantidad real empleada de reductores se presenta en la siguiente tabla:

| Reductor           | Cantidad calculada | Cantidad gastada realmente |
|--------------------|--------------------|----------------------------|
| Na <sub>2</sub> S  | 0.8939 g           | 1 g                        |
| NaHSO <sub>3</sub> | 1.192 g            | 1.5 g                      |
| FeSO <sub>4</sub>  | 3.48 g             | 4 g                        |
| Etanol             | 0.34 ml            | 1.0 ml                     |
| Formaldehído       | 1.404 ml           | 2 ml                       |

Tabla 14. Cantidad empleada de reductores.

Los cálculos hechos en los párrafos anteriores son tomando en cuenta la reducción completa de 1 g de dicromato de sodio. Para realizar la conversión a 1 Kg. de este compuesto de Cr (VI), debemos multiplicar el resultado obtenido para las cantidades requeridas de cada reductor por 1000. Realizando esta operación, obtenemos la cantidad de reductor requerido para reducir 1 Kg. de dicromato de sodio.

| Reactivo           | Cantidad requerida para reducir 1 g. de dicromato de sodio | Cantidad requerida para reducir 1 Kg. de dicromato de sodio |
|--------------------|--|---|
| Na <sub>2</sub> S  | 1 g  | 1000 g  |
| NaHSO <sub>3</sub> | 1.5 g  | 1500 g  |
| FeSO <sub>4</sub>  | 4 g  | 4000 g  |
| Etanol             | 1 ml   | 1000 ml   |
| Formaldehído       | 2 ml   | 2000 ml   |

Tabla 15. Cantidad de reductor para 1 Kg de dicromato de sodio.

El costo de cada uno de los reactivos se presenta en la siguiente tabla (los datos están actualizados a los costos de 1996 según el almacén de suministro de reactivos de la Facultad de Química en Ciudad Universitaria).

De la tabla 16, se puede ver claramente que el reductor más caro es el sulfuro de sodio y el más barato es el bisulfuro de sodio. (28)

| Reactivo           | Presentación unitaria | \$ por unidad de c/reactivo | \$ por la cantidad de reactivo empleado |
|--------------------|-----------------------|-----------------------------|---|
| Na <sub>2</sub> S  | Frasco de 1 Kg        | 212 00                      | 212 00                                  |
| NaHSO <sub>3</sub> | Empaque de 1 Kg       | 2 00                        | 3 00                                    |
| FeSO <sub>4</sub>  | Empaque de 1 Kg       | 10 00                       | 40 00                                   |
| Etanol             | Botella de 1 L        | 10 00                       | 10 00                                   |
| Formaldehido       | Botella de 1 L        | 20 00                       | 40 00                                   |

Tabla 16. Costo del reactivo para el tratamiento de 1 Kg de dicromato de sodio

De acuerdo a las observaciones de los trabajos realizados en el LOMyMARP y los experimentos realizados por mí para los casos del etanol y el formaldehido se tiene que:

- El sulfuro de sodio, al reaccionar con el dicromato de sodio en medio ácido, forma ácido sulfhídrico el cual es bastante tóxico. Además tiene un olor bastante desagradable. El mismo sulfuro de sodio es bastante tóxico. (Anexo 2)
- La solución acuosa de formaldehido tiene un olor picante. Sin embargo, es un buen reductor, pero debido al fuerte olor que desprende, se le ubica en el segundo lugar dentro de la lista anterior por ser un reductor tóxico. Tiene otro inconveniente y es el hecho de aumentar mucho el volumen de los residuos de cromo obtenidos. (Anexo 2)
- El bisulfito de sodio al reaccionar con el ácido de la mezcla crómica, forma ácido sulfuroso que es volátil y tiene un olor muy picante y asfixiante. A pesar de este inconveniente, es un buen reductor y puede emplearse por facilidad de manejo. (Anexo 2)
- El etanol tiene el inconveniente de formar acetaldehido que es muy volátil y tóxico para los seres vivos. Tiene además el inconveniente de aumentar grandemente el volumen de los residuos. (Anexo 2)
- El sulfato ferroso es el menos tóxico de los reductores utilizados. Sin embargo, para los fines de este trabajo no es conveniente usar sales de hierro pues la sal de cromo que se obtenga no podría utilizarse en el curtido de pieles. (Anexo 2)

De acuerdo a las observaciones anteriores, los reductores empleados pueden ordenarse de más a menos tóxicos como sigue



A pesar de que para esta primera parte el reductor más barato se encuentra en la parte central de la lista de toxicidad, el bisulfito de sodio representa la mejor

opción para ser usado como reductor pues tiene la ventaja de poder agregarse de manera sólida permitiendo que el volumen de residuo no aumente como ocurriría en los casos del etanol y del formaldehído que tienen a su favor el ser baratos. El bisulfito de sodio tiene otro argumento a su favor y es el hecho de que forma como subproductos sales de sodio que no afectan en gran medida el proceso de curtido de pieles.

### 3.1.3 USO DE BASES PARA PRECIPITAR EL $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Una vez que todo el  $\text{Cr}$  (VI) fue reducido a su estado de oxidación (III), se procedió a precipitar este ión como hidróxido, para lograrlo, se emplearon 2 bases, la lejía de sosa y la cal. Las propiedades más importantes de estos reactivos se presentan en el anexo 2

### 3.1.4 CANTIDAD EMPLEADA DE BASES Y COSTO DE LAS MISMAS.

A continuación, se presentan las cantidades que se emplearon en los tratamientos para lograr la precipitación completa del hidróxido de cromo. Se presenta además el costo de cada base dentro de cada tratamiento

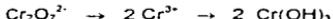
#### 3.1.4.1 LEJÍA DE SOSA.

Con lejía de sosa, para determinar el gasto de reactivo se tomo en cuenta la lejía con una concentración de 40%. Se debe de considerar que al querer precipitar el hidróxido de cromo, se forma un gel y no un compuesto sólido propiamente dicho. Además, en medios muy alcalinos el hidróxido de cromo se redissuelve quedando en solución. Para evitar estos problemas, se agregaron pequeñas cantidades de lejía hasta la formación de un pequeño precipitado el cual se aislo por filtración. Se agregó más lejía y se repitió el aislamiento por filtración de manera sucesiva hasta la transformación del  $\text{Cr}$  (III) disuelto en hidróxido de cromo. El gel formado se utilizó para la obtención de sulfato de cromo

En la siguiente tabla, se resume la cantidad de lejía de sosa empleada para cada reductor teniendo en cuenta que la reacción de formación del hidróxido de cromo es la siguiente:



La reacción de obtención de aldehídos se realiza en medio ácido, por lo que la cantidad de base empleada debe ser mayor a la cantidad calculada, pues parte de la base se emplea en la neutralización del ácido remanente. Tomando en cuenta que el  $\text{Cr}$  (III) proviene de la reacción de reducción del  $\text{Cr}$  (VI), el número de mol que se tienen en 1 gramo de  $\text{Cr}$  (VI) debe ser proporcional a la cantidad de  $\text{Cr}$  (III) que se forma. Las reacciones tomadas en cuenta son las siguientes:



| Reductor           | Cantidad calculada | Cantidad gastada realmente |
|--------------------|--------------------|----------------------------|
| Na <sub>2</sub> S  | ≈ 2 ml             | 3.5 ml                     |
| NaHSO <sub>3</sub> | ≈ 2 ml             | 3.8 ml                     |
| FeSO <sub>4</sub>  | ≈ 2 ml             | 3.7 ml                     |
| Etanol             | ≈ 2 ml             | 3.5 ml                     |
| Formaldehido       | ≈ 2 ml             | 4.0 ml                     |

Tabla 17. Cantidad empleada para el tratamiento de 1 g de dicromato de sodio

La lejía de sosa tiene un valor comercial de \$3.00 M N el litro, con una concentración aproximada del 40% en peso y una densidad cercana a 1.5 g/ml. Para todos los casos se realizaron diluciones de la solución original para poder controlar mas eficientemente el pH de la solución en que se encuentran los residuos de cromo. Se hizo una solución de aproximadamente 35 ml (≈ 50 g) de lejía en 100 ml de agua para poder manejar de una mejor manera la solución, pues así se puede agregar con bureta y el riesgo de no poder controlar el pH de la solución resultante es menor.

En la siguiente tabla se presentan los costos de la lejía de sosa para las reacciones con cada uno de los agentes reductores empleados:

| Reductor           | Cantidad de lejía empleada | Costo de la lejía empleada | Costo para 1 kg. de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| Na <sub>2</sub> S  | 3.5 ml                     | 10 ¢                       | \$ 10.00   |
| NaHSO <sub>3</sub> | 3.8 ml                     | 11 ¢                       | \$ 11.00   |
| FeSO <sub>4</sub>  | 4.5 ml                     | 14 ¢                       | \$ 14.00   |
| Etanol             | 3.5 ml                     | 10 ¢                       | \$ 10.00   |
| Formaldehido       | 4.0 ml                     | 12 ¢                       | \$ 12.00   |

Tabla 18. Costo de lejía por el tratamiento de 1 Kg de dicromato de sodio

El costo presentado en la tercera columna, es considerando la reacción de 1 gramo de dicromato de sodio. Para 1 kg de este oxidante, se debe multiplicar el resultado obtenido por 1000 y de esta manera se obtiene el costo de la base necesaria para neutralizar y precipitar el Cr (III) formado. (Tabla 18, columna 4)

Realizando las diferentes combinaciones de costo de agente reductor y costo de lejía de sosa se obtienen los costos del tratamiento completo, considerando cada uno de los agentes reductores y la lejía de sosa. Dichos resultados son presentados en la siguiente tabla:

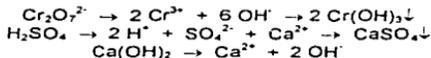
| Reductor empleado  | \$ del reductor | \$ de la lejía | \$ total |
|--------------------|-----------------|----------------|----------|
| Na <sub>2</sub> S  | 212.00          | 10.00          | 222.00   |
| NaHSO <sub>3</sub> | 3.00            | 11.00          | 14.00    |
| FeSO <sub>4</sub>  | 40.00           | 14.00          | 44.00    |
| Etanol             | 10.00           | 10.00          | 20.00    |
| Formaldehído       | 40.00           | 12.00          | 52.00    |

Tabla 19. Costo del tratamiento completo empleando lejía de sosa. (28)

#### 3.1.4.2 CAL.

La cal se agrega en forma sólida, poco a poco, con una buena agitación hasta lograr la precipitación del hidróxido de cromo. Sin embargo, en la mezcla de reacción hay ácido sulfúrico y por lo tanto una gran cantidad de iones sulfato que forman con el catión calcio una sal poco soluble: el sulfato de calcio (CaSO<sub>4</sub>, pKs=4.6). A pesar de ello, el sólido formado (mezcla de hidróxido de cromo y sulfato de calcio) se precipita fácilmente y es muy manejable por lo que basta con ajustar el pH a un valor de entre 8.3 y 8.5 para obtener la precipitación completa del ión cromo. (24)

Las reacciones involucradas en esta parte del proceso se presentan a continuación:



En este caso, es más fácil determinar la cantidad de cal que se debe utilizar para obtener el hidróxido de cromo. Se forman 0.00764 mol de Cr (III) por lo que se requieren 0.02292 mol de iones OH<sup>-</sup> para precipitar el Cr (III). Se requiere además neutralizar el ácido sulfúrico que se agregó para proporcionar el medio adecuado para llevar a cabo la reacción por lo que la cantidad de cal calculada para precipitar el cromo debe ser ligeramente mayor para lograr la neutralización del ácido remanente.

En la siguiente tabla se presentan las cantidades gastadas de cal para cada uno de los reductores empleados:

| Reductor              | Cantidad calculada de cal | Cantidad gastada en 1 g de dicromato | Cantidad gastada para 1 Kg. de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------------------|---|
| $\text{Na}_2\text{S}$ | 0.85 g                    | 1.1 g                                | 1100 g  |
| $\text{NaHSO}_3$      | 0.85 g                    | 1.25 g                               | 1250 g  |
| $\text{FeSO}_4$       | 0.85 g                    | 2.0 g                                | 2000 g  |
| Etanol                | 0.85 g                    | 1.0 g                                | 1000 g  |
| Formaldehído          | 0.85 g                    | 1.0 g                                | 1000 g  |

Tabla 20. Cantidad empleada de cal para 1 Kg de dicromato de sodio.

La cal tiene un valor comercial en las tlapalerías de aproximadamente \$ 2.50 pesos el Kg. y su pureza es superior al 95%. Primeramente se realizó el cálculo de la cantidad de cal que se requeriría para el tratamiento de 1 g de dicromato de sodio (columna 2), la columna 3 indica la cantidad de cal que se gastó realmente, por último, la columna 4 contiene la cantidad de cal necesaria para el tratamiento de 1 Kg. de dicromato de sodio.

En la siguiente tabla se presenta el costo de la cal necesaria para realizar el tratamiento de 1 Kg. de dicromato de sodio.

| Reductor              | Costo de la cal empleada |
|-----------------------|--------------------------|
| $\text{Na}_2\text{S}$ | \$ 2.75                  |
| $\text{NaHSO}_3$      | \$ 3.15                  |
| $\text{FeSO}_4$       | \$ 5.00                  |
| Etanol                | \$ 2.50                  |
| Formaldehído          | \$ 2.50                  |

Tabla 21. Costo de la cal empleada para 1 Kg de dicromato de sodio.

Realizando las diferentes combinaciones de costo del agente reductor y costo de cal para el tratamiento completo, se tiene el costo total del tratamiento para cada opción de agente reductor empleado. En la siguiente tabla se presentan los resultados de estas combinaciones:

| Reductor           | Costo del reductor | Costo de la cal | Costo del tratamiento |
|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------------|
| Na <sub>2</sub> S  | \$ 212 00          | \$ 2 75         | \$ 214.75             |
| NaHSO <sub>3</sub> | \$ 3 00            | \$ 3 15         | \$ 6 15               |
| FeSO <sub>4</sub>  | \$ 40 00           | \$ 5 00         | \$ 45 00              |
| Etanol             | \$ 10 00           | \$ 2 50         | \$ 12 50              |
| Formaldehído       | \$ 40 00           | \$ 2 50         | \$ 42 50              |

Tabla 22. Costo completo del tratamiento para 1 Kg de dicromato de sodio (28)

### 3.1.5 ELECCIÓN DEL TRATAMIENTO MAS ADECUADO.

En la siguiente tabla, se resumen los resultados de los costos de los distintos tratamientos realizados para que a partir de ellos se pueda elegir adecuadamente el método mas conveniente para realizar el tratamiento.

| Tratamiento con:   | Costo con lejía de sosa | Costo con cal |
|--------------------|-------------------------|---------------|
| Na <sub>2</sub> S  | \$ 222 00               | \$ 214 75     |
| NaHSO <sub>3</sub> | \$ 14 00                | \$ 6 15       |
| FeSO <sub>4</sub>  | \$ 44 00                | \$ 45 00      |
| Etanol             | \$ 20 00                | \$ 12 50      |
| Formaldehído       | \$ 52 00                | \$ 42 50      |

Tabla 23. Comparación de costos de los tratamientos con lejía de sosa y con cal (29)

De la tabla anterior puede verse claramente que el método mas caro para realizar el tratamiento es el que involucra el uso de sulfuro de sodio como reductor y lejía de sosa como base para precipitar el Cr (III). Por otra parte, el tratamiento mas barato resulto la combinación de bisulfito de sodio como reductor y cal como base para precipitar el cromo como hidróxido.

A pesar de que el bisulfito de sodio se encuentra a la mitad de la tabla de toxicidad de los reductores empleados, resulto ser un buen reactivo pues como se agrega de manera sólida, el volumen de los residuos generados se afecta muy poco, esto es muy importante pues con los reductores líquidos como el etanol y el formaldehído acuoso, el volumen de los residuos se incrementa notablemente, haciendo difícil el manejo de grandes volúmenes de residuos.

Aun considerando que el reactivo menos tóxico para efectuar la reducción del Cr (VI) a Cr (III), es el FeSO<sub>4</sub> y considerando además que el costo de este tratamiento no resulta ser tan elevado, se prefirió no emplear este reductor pues al obtener sales contaminadas con trazas de Fe (III), éstas no pueden ser utilizadas en la industria del curtido de pieles, pues afectan la calidad de las mismas ya que manchan el producto.

Por último, se eligió al bisulfito de sodio como agente reductor en combinación con la cal como agente precipitante, por que ambos son de fácil adquisición, son sólidos y se pueden manejar de manera adecuada. En el caso de la cal, debido a la formación de sales poco solubles de calcio, se facilita la precipitación del cromo, pues se logra formar una mezcla de sulfato de calcio e hidróxido de cromo que son insolubles y que precipitan mas fácilmente que al agregar solamente la lejía de sosa. (24)

Como una última observación, se debe mencionar que el sólido formado al final del tratamiento es difícil de filtrar aun contando con un buen equipo para tal efecto, ya que se encuentran en éste sólido el hidróxido de cromo, el sulfato de calcio y un poco de cal que se agrega en exceso para lograr la precipitación completa del cromo. Se obtienen grandes cantidades de sólido y por ello la forma en como se manejan estos residuos es complicada.

## 3.2 TRATAMIENTO A LOS RESIDUOS DE CROMO.

Una vez elegida la combinación de reductor y base, se procede a realizar el tratamiento de los residuos de cromo provenientes de la reacción de obtención de *n-butilaldehído*; para poder tener estos residuos, fue necesario realizar la recolección de los mismos en los laboratorios en que se realiza ésta práctica, los cuales se recolectan en frascos ámbar con capacidad de un galón.

Dichos residuos están contenidos dentro de una solución ácida y son: sales de Cr (III), trazas de compuestos de Cr (VI) y trazas de materia orgánica (principalmente ácido butírico). La metodología seguida es la indicada en el capítulo 2.1, teniendo en cuenta que el par reductor/base empleado para completar el tratamiento de acuerdo al análisis en el apartado anterior fue el par bisulfito de sodio/cal.

### 3.2.1 REDUCCIÓN DEL Cr (VI) CONTENIDO EN LOS RESIDUOS.

La cantidad total de los residuos de cromo provenientes de la práctica de oxidación de alcoholes no se conoce perfectamente pues es muy variado el número de alumnos por grupo; se tienen grupos con 5 o 6 alumnos o hasta con 15 alumnos. Esta situación no permite conocer la cantidad de Cr (VI) presente en los residuos y como una consecuencia de esta situación no se puede determinar la cantidad de los reactivos por agregar para realizar el tratamiento. Esto provocó que el reductor se adicionara poco a poco hasta considerar que todo el Cr (VI) se había reducido a Cr (III). El bisulfito de sodio se agregó de manera cualitativa y el momento en que se deja de agregar el agente reductor solamente se intuye, pues es difícil observar algún cambio de color notable, ya que el residuo es de una coloración verde oscuro bastante intensa y se sabe que tiene Cr (VI) por una "tenue coloración amarilla" que difícilmente se observa en la parte superior del envase en que se realiza el tratamiento, esta tenue coloración, se observa difícilmente aun diluyendo pues la intensa coloración verde de los compuestos de Cr (III) no lo permite.

El agregar la cantidad de reductor calculada de esta forma, no garantiza que todo el Cr (VI) se haya reducido hasta su estado de oxidación (III), existía una gran posibilidad de tener entre los residuos parte de Cr (VI) que no se haya reducido, para evitar esto se agregó un gran exceso de reductor con el propósito de completar cuantitativamente la reducción del Cr (VI) a Cr (III).

Las cantidades de reductor gastadas en el tratamiento de los residuos son variables para cada residuo dependiendo de su grupo de procedencia (algunos galones de residuos tenían gran cantidad de Cr (VI)). Por ello, se tomaron alícuotas de algunos residuos y se agregaron diferentes cantidades de reductor para tener una aproximación de la cantidad de reductor que debería emplearse.

En la siguiente tabla se presentan los datos de las cantidades de bisulfito empleado en cada uno de los casos en que se tomaron alícuotas de residuo y el promedio de la cantidad empleada del reductor.

| Muestra  | Cantidad de residuo | Cantidad empleada de reductor |
|----------|---------------------|-------------------------------|
| 1        | 50 ml               | 1.0 g                         |
| 2        | 50 ml               | 1.5 g                         |
| 3        | 50 ml               | 2.0 g                         |
| Promedio |                     | 1.5 g                         |

Tabla 24. Promedio de bisulfito de sodio empleado por cada 50 ml de residuo.

A pesar de que en promedio la cantidad de reductor es bastante alta para el residuo sobre todo considerando que el Cr (VI) se encuentra solo en trazas, se agregó esta cantidad de reductor por cada 50 ml del mismo, tratando de esta manera de asegurar que todo el Cr (VI) haya sido transformado a Cr (III).

Considerando esta cantidad de reductor, se tiene que por cada litro de residuo se deberán gastar alrededor de 30 gramos de bisulfito de sodio. Sin embargo, esta cantidad no es constante para todos los residuos ya que algunos de estos tendrán una cantidad mayor de Cr (VI) que otros y por ello, algunos consumirán una menor cantidad de reductor.

### 3.2.2 PRECIPITACIÓN DEL Cr (III) DE LOS RESIDUOS COMO HIDRÓXIDO.

Una vez que se obtuvo todo el Cr (III) en solución, era necesario precipitar este último como hidróxido. Para lograr esto, se utilizó como agente precipitante la cal. Este reactivo se agregó de manera sólida, poco a poco y bajo una agitación vigorosa hasta obtener un sólido de color verde pálido con tonos de color gris.

Es difícil saber el punto en el cual todo el Cr (III) se ha transformado en el hidróxido. Sin embargo, se puede agregar un exceso de cal para asegurar que todo el Cr (III) se ha precipitado.

La cantidad de cal empleada para realizar el tratamiento de los residuos no se puede calcular, pues nuevamente no se conoce con certeza la cantidad de Cr (III) que dichos residuos contienen. La cantidad con la cual se inicia la práctica puede variar, pues existen factores como lo son la forma en como los alumnos miden la cantidad del dicromato de potasio, la cantidad de sales de Cr (III) y Cr (VI) que se quedan en los matraces de reacción al momento de trasvasar. Así mismo está el hecho de que algunos alumnos pesan una cantidad mayor de reactivos con la creencia errónea de que al final van a obtener un rendimiento mayor de *n-butiraldehído*, etc. Todos estos factores, así como el hecho de que no en todos los grupos se tiene la misma cantidad de alumnos, hace difícil la cuantificación exacta de las sales de cromo, con la finalidad de tener una idea de la cantidad de cal que se va a emplear para lograr la precipitación. Por otra parte, se debe de tener en

cuenta que se esta trabajando en medio ácido. Esto hace que la cantidad de cal empleada sea mayor, pues no solo se debe tener un medio en el que estén presentes los iones  $\text{OH}^-$ , sino que también se requiere que estos iones neutralicen el ácido presente en el medio de reacción. Por todo lo expuesto anteriormente, se entiende por que la cal no se agrego en cantidades calculadas y dicha adición se hizo de manera cualitativa hasta lograr la precipitación del hidróxido de cromo.

Las primeras pruebas que se efectuarán para el tratamiento completo de los residuos, la cantidad de cal empleada para ciertas muestras de residuos así como el promedio se muestra en la Tabla 25. Esto da una idea de la cantidad de cal que deberá emplearse en el tratamiento del resto de los residuos.

| Muestra  | Cantidad de residuo | Cantidad empleada de cal |
|----------|---------------------|--------------------------|
| 1        | 50 ml               | 5 g                      |
| 2        | 50 ml               | 6 g                      |
| 3        | 50 ml               | 5.5 g                    |
| Promedio |                     | 5.5 g                    |

Tabla 25. Cantidad promedio de cal empleada para el tratamiento de 50 ml de residuo.

Este resultado indica que por cada 50 ml de residuo tratado con el bisulfito de sodio, se emplean aproximadamente 5.5 gramos de cal para precipitar el Cr (VI). Esto significa que por cada litro de residuos se requieren 110 gramos de cal.

Con estos resultados preliminares se tiene una idea de las cantidades de reductor y base que deberán emplearse para realizar el tratamiento.

La cantidad de sólido obtenida es variable, pero por un galón de residuos tratado, se obtiene alrededor de 3.5 Kg. de una mezcla de hidróxido de cromo y otros sólidos que forman un volumen muy grande de residuos, los cuales van a ser tratados.

Debe mencionarse también que la cantidad de cal empleada no se conoce con certidumbre, pues a pesar de haber calculado que se emplearían 110 gramos de cal por cada litro de residuos, se empleo una cantidad mayor. Se puede argumentar que este gasto mayor en la cantidad del reactivo la pureza de la cal. Sin embargo, la forma en como se agrego la cal fue totalmente cualitativa, por lo que no se supo exactamente la cantidad de cal empleada.

### 3.2.3 REDISOLUCIÓN DEL HIDRÓXIDO DE CROMO OBTENIDO EN SOLUCIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO.

Una vez que se obtuvo el hidróxido de cromo, se procedió a redisolverlo en ácido sulfúrico con diferentes concentraciones. En la siguiente tabla, se resumen las concentraciones de ácido sulfúrico empleadas así como la cantidad aproximada de estas soluciones que fue empleada en cada caso para redisolver 100 g del residuo sólido.

| Relación<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O | Cantidad empleada<br>de solución. | Cantidad de líquido obtenido después de<br>enjuagar con agua el sólido filtrado. |
|--|-----------------------------------|--|
| Concentrado  | 7 ml                              | 15 ml  |
| 1:1  | 10 ml                             | 15 ml  |
| 1:2  | 12 ml                             | 20 ml  |
| 1:3  | 15 ml                             | 25 ml  |
| 1:4  | 20 ml                             | 30 ml  |
| 1:5  | 25 ml                             | 38 ml  |
| 1:6  | 32 ml                             | 47 ml  |
| 1:7  | 38 ml                             | 50 ml  |
| 1:8  | 45 ml                             | 55 ml  |
| 1:9  | 56 ml                             | 65 ml  |
| 1:10   | 65 ml                             | 75 ml  |

Tabla 26. Cantidad de soluciones de ácido sulfúrico para redisolver 100 g de hidróxido

Las reacciones involucradas son las siguientes:



La razón por la cual el volumen resultante de residuo, una vez que se separó el sulfato de calcio, es mayor se debe a que se debió lavar el precipitado con agua para poder eliminar del sólido filtrado (en su mayor parte, este sólido está formado de CaSO<sub>4</sub>).

### 3.2.4 PROBLEMAS PRESENTADOS AL REDISOLVER EL HIDRÓXIDO DE CROMO.

La redisolución de la mezcla que contiene la mezcla de hidróxido de cromo, sulfato de calcio y el exceso de cal del tratamiento de los residuos, tuvo cierta dificultad. A continuación se enlistan las principales dificultades que se presentaron al tratar de redisolver el sólido como parte del tratamiento de los residuos.

- La gran cantidad de sólido es el primer problema que se presenta. La redisolución se dificulta por este factor, pues no se cuenta con recipientes lo suficientemente grandes y del material adecuado para realizar la mezcla del sólido con las soluciones de ácido sulfúrico.
- En el momento de realizar la redisolución, se genera una gran cantidad de calor por lo que el recipiente en que se realiza la mezcla debe ser resistente al calor. Para cumplir con este requisito, se emplean vasos de precipitados de grandes dimensiones.
- Durante la redisolución no solamente se obtiene una solución de sulfato de cromo, sino también una gran cantidad de  $\text{CaSO}_4$  que precipita y que debe eliminarse por filtración, aumentando de esta manera un paso más dentro del tratamiento.
- A pesar de que el sulfato de calcio es una sal poco soluble en medio acuoso ácido, según lo demuestra el siguiente equilibrio:



El valor de la constante del producto de solubilidad no es lo suficientemente pequeño como para asegurar que todo el sulfato de calcio estará precipitado y de que no existirán interferencias de estos iones para concluir el tratamiento. De hecho, en solución se tiene una cantidad considerable de iones  $\text{Ca}^{2+}$  los cuales dificultan el tratamiento, principalmente durante la siguiente etapa del proceso, la cual consiste en concentrar la solución por evaporación del disolvente.

- Las soluciones obtenidas presentan un aspecto viscoso, sobre todo en los casos en que fueron empleadas las soluciones más concentradas de ácido; en los casos en que las soluciones de ácido son más diluidas, la viscosidad aparente de las soluciones es menor. Sin embargo, las soluciones obtenidas en general no son lo suficientemente fluidas como para poder trabajar con ellas con facilidad.

A pesar de poder realizar la disolución de los residuos sólidos en una gran variedad de concentraciones de ácido sulfúrico, se decidió emplear una concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$  de 1:7 para permitir que la solución obtenida, después de enjuagar el sólido filtrado, no fuese tan viscosa y de esta manera facilitar la filtración y enjuague de los residuos sólidos de sulfato de calcio, sin que se obtuviese una gran cantidad de líquido filtrado.

Una vez que se redisolvió todo el hidróxido de cromo en la solución de ácido sulfúrico, se filtró la solución de sulfato de cromo, con la finalidad de eliminar el sulfato de calcio formado durante la reacción con el ácido sulfúrico.

### 3.2.5 OBTENCIÓN DEL SULFATO DE CROMO.

Al tener las soluciones de sulfato de cromo, se pensó solamente en eliminar un poco de disolvente para permitir la cristalización del sulfato de cromo. Para lograr este fin se calentó la solución para eliminar gradualmente por evaporación el disolvente de las soluciones.

Sin embargo, a pesar de parecer muy lógico este procedimiento, se tuvieron problemas para lograr obtener cristales de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; los problemas presentados fueron por la acidez de la solución, ya que se tenía un pH bastante ácido lo que dificultó la formación de los cristales.

Al disminuir la acidez del medio por neutralización con una base (lejía de sosa), se logró obtener después de eliminar por evaporación un poco de disolvente, una sal de cromo que potencialmente puede ser usada en el proceso de curtido de pieles.

La única manera de caracterizar los cristales obtenidos fue por obtención del espectro de UV-Vis, obteniéndose el espectro 3 mostrado en el anexo 1.

En este espectro de absorción, se observa un máximo de absorción del compuesto en 591.9 nm.

Seguramente un espectro de absorción en la región visible del espectro, no indica mucho de las características del compuesto analizado, por lo que es necesario realizar las pruebas pertinentes del curtido en cueros preparados para tal efecto.

### 3.3 ANÁLISIS DE LOS PRIMEROS RESULTADOS.

Con los resultados obtenidos hasta este punto, se puede concluir sobre los siguientes aspectos:

- El agente reductor empleado es fácil de manejar; sin embargo tiene el inconveniente de generar  $\text{H}_2\text{SO}_3$  al entrar en contacto con un medio ácido. El compuesto formado de esta manera, es volátil y entre sus características toxicológicas se pueden generar molestias a las mucosas nasales pues irrita éstas últimas.
- La forma de trabajo implica una gran cantidad de pasos que podrían considerarse "inútiles", ya que al precipitar el Cr (III) como hidróxido es de esperarse que la materia orgánica presente en el residuo y que le proporciona a este un aroma desagradable, desaparezca con esta operación. Sin embargo, esto no ocurre, por el contrario el olor se conserva aún después de la operación de filtrado del sólido obtenido.

- La operación de filtrado es muy tardada y difícil de realizar, dada la enorme cantidad de residuos. Resulta un proceso que hace muy tedioso el tratamiento y que consume mucho tiempo.
- El uso de cal como agente precipitante genera como productos de reacción, sulfato de calcio, hidróxido de cromo y cal en exceso. Esta mezcla de sólidos, al ser redisolta en ácido sulfúrico, presenta el inconveniente de obtener como subproducto de ésta operación al sulfato de calcio, el cual debe ser retirado de la solución por filtración, lo cual hace mas tardado el procedimiento.
- Se emplea una cantidad mayor de base, pues es necesario neutralizar la solución ácida resultante al redisolver el sólido de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  para poder recrystalizar las sales de cromo que se hayan obtenido. Al momento de neutralizar la solución de sulfato de cromo, la cantidad empleada de base para lograr este fin, se debe cuidar muy bien ya que un exceso de esta puede generar una gran cantidad de iones alcalinos (debe decirse que la base empleada para neutralizar es  $\text{NaOH}$  o  $\text{NaHCO}_3$ ) y la cristalización de sales alcalinas junto con las sales de cromo
- El volumen de los residuos tratados es muy grande, por lo que los recipientes empleados para poder efectuar el tratamiento son bastante grandes y difíciles de manejar. Este problema se presenta por que la cantidad de residuos generados es muy grande, lo que trae como consecuencia que a pesar de emplear equipo de laboratorio grande, éste sea insuficiente para una manipulación adecuada.
- La calidad del agua obtenida al realizar el filtrado de la mezcla de sólidos ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) cumple con los requerimientos de la NOM de 5 ppm de cromo como máximo en las aguas residuales, por lo que pueden ser desechadas previa neutralización. (2a, 24)

Evaluando los resultados obtenidos, se encuentra que los elementos a favor de este tipo de tratamiento son menores que los elementos en contra. Esto obliga a desarrollar una nueva serie de pasos que permitan obtener de una manera más fácil y sin tantos inconvenientes, la sal de cromo potencialmente útil en el proceso del curtido de pieles.

En el siguiente capítulo, se propone el uso de un nuevo tratamiento en cual se emplea otro agente reductor, se cuantifica la cantidad de  $\text{Cr}$  (VI) en los residuos, se eliminan los pasos de precipitación, filtración y redisolución del hidróxido de cromo, pues se emplea el residuo tal como se obtiene para obtener la sal de cromo

### 3.4 SEGUNDO TRATAMIENTO DE RESIDUOS.

Ante los problemas presentados con el primer tratamiento de los residuos de cromo, se intentó desarrollar una nueva metodología que buscaba eliminar los problemas más importantes que se presentaron durante el desarrollo de la primera parte experimental; entre los problemas más importantes encontrados se encuentran los siguientes:

- No es posible cuantificar la cantidad de Cr (VI) presente en el residuo por ello se esta agregando una gran cantidad de reductor ( $\text{NaHSO}_3$ ).
- Se esta generando gran cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Este ácido es volátil y produce irritaciones fuertes en la mucosa nasal, por lo que resulta perjudicial para la salud de las personas que aspiren estos vapores.
- Se tiene en solución una gran cantidad de iones sodio ( $\text{Na}^+$ ) por efecto de agregar el reductor en la forma de sal sódica, este ión a pesar de no interferir de manera notable en el proceso de curtido de pieles (10), es recomendable que su concentración no sea muy elevada.
- Se estan perdiendo muchos recursos, tiempo y dinero, destinados para el tratamiento completo de los residuos, ya que los pasos de precipitación y filtrado del hidróxido de cromo mezclado con otros sólidos son muy tardadas.

Con el fin de tratar de remediar estos problemas, se desarrollo una nueva metodología para efectuar el tratamiento. En ésta, se pretende cuantificar la cantidad de Cr (VI) presente en la solución, con la finalidad de tener una idea del reductor que se empleará. se sugiere el uso de otro agente reductor que es menos tóxico, es más barato y no genera subproductos no deseados dentro de la solución resultante. Así mismo se disminuye la cantidad de sales de sodio en solución con lo que se podría obtener una sal de cromo de mejor calidad y con mayor potencial para ser empleada dentro del curtido de pieles.

#### 3.4.1 CUANTIFICACIÓN DEL Cr (VI) CONTENIDO EN LOS RESIDUOS.

Con la finalidad de tratar de reproducir todos los detalles de la forma en como los alumnos desarrollan la práctica, se decidió efectuar una serie de experimentos de obtención de *n-butiraldehído*, tal y como lo indica el manual. Estos experimentos generaron los residuos de cromo empleados para la cuantificación del Cr (VI) remanente en la solución.

La cuantificación de Cr (VI) en presencia de Cr (III) se hará con la ayuda de un método colorimétrico de cuantificación, aprovechando la facilidad con que el Cr (VI) forma un complejo con la difenilcarbazida (DFC). Este complejo se extrae fácilmente de la solución de Cr (III) con alcohol isoamílico.

Se realizaron 8 experimentos, según se resume en la siguiente tabla:

| Reacción | Tiempo (min.) | Temperatura |
|----------|---------------|-------------|
| 1.       | 30            | Ebullición  |
| 2.       | 45            | Ebullición  |
| 3.       | 20            | Ebullición  |
| 4.       | 45            | Ebullición  |
| 5.       | 40            | Ebullición  |
| 6.       | 45            | Ebullición  |
| 7.       | 45            | Ebullición  |
| 8.       | 45            | Ebullición  |

Tabla 27. Resumen de condiciones de trabajo de las reacciones "obtención de n-butiraldehído".

Estas soluciones proporcionaron los residuos para poder cuantificar el Cr (VI) en solución. Para poder hacerlo, se realizó una curva de calibración del complejo Cr-DFC en medio acuoso de acuerdo a la siguiente tabla.

| Tubo | ml de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10 ppm | ml de DFC 0.25 % | ml de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 4 N |
|------|---|------------------|-----------------------------------|
| 0    | 0   | 1                | 12.5                              |
| 1    | 0.5   | 1                | 12.5                              |
| 2    | 1.0   | 1                | 12.5                              |
| 3    | 1.5   | 1                | 12.5                              |
| 4    | 2.0   | 1                | 12.5                              |

Tabla 28. Cantidad de reactivos empleados para las soluciones de la curva patrón.

Antes de efectuar la curva de calibración, se obtuvieron los espectros de absorción en la región del visible de los complejos de Cr-DFC (cromo-difenilcarbazida) en dos disolventes, agua y alcohol isoamílico, con la finalidad de conocer la longitud de onda en que se encuentra el máximo de absorción en la región del visible del espectro electromagnético para el compuesto por analizar en los dos medios, el acuoso y el orgánico.

La siguiente tabla va seguida del espectro de absorción del complejo Cr-DFC en agua.

| LONGITUD DE ONDA | ABS.   | TRANS. | LONGITUD DE ONDA | ABS.   | TRANS. |
|------------------|--------|--------|------------------|--------|--------|
| 400              | 0.0362 | 0.92   | 560              | 0.0809 | 0.83   |
| 410              | 0.0362 | 0.92   | 570              | 0.0969 | 0.8    |
| 420              | 0.0506 | 0.89   | 580              | 0.0861 | 0.82   |
| 430              | 0.0269 | 0.94   | 590              | 0.0861 | 0.82   |
| 440              | 0.0315 | 0.93   | 600              | 0.0757 | 0.84   |
| 450              | 0.0269 | 0.94   | 610              | 0.0655 | 0.86   |
| 460              | 0.0362 | 0.92   | 620              | 0.0705 | 0.85   |
| 470              | 0.0269 | 0.94   | 630              | 0.0604 | 0.87   |
| 480              | 0.0292 | 0.935  | 640              | 0.0506 | 0.89   |
| 490              | 0.0409 | 0.91   | 650              | 0.0409 | 0.91   |
| 500              | 0.0506 | 0.89   | 660              | 0.0268 | 0.94   |
| 510              | 0.0409 | 0.91   | 670              | 0.0222 | 0.95   |
| 520              | 0.0605 | 0.87   | 680              | 0.0268 | 0.94   |
| 530              | 0.0605 | 0.87   | 690              | 0.0177 | 0.96   |
| 540              | 0.0604 | 0.87   | 700              | 0.0132 | 0.97   |
| 550              | 0.0706 | 0.85   |                  |        |        |

Tabla 29. Datos para la construcción del espectro de absorción del complejo Cr-DFC en agua.

Con estos datos se puede obtener el espectro de absorción del complejo Cr-DFC, teniendo como disolvente agua, el espectro se obtiene al graficar la absorbancia como una función de la longitud de onda. La siguiente gráfica muestra el espectro mencionado.

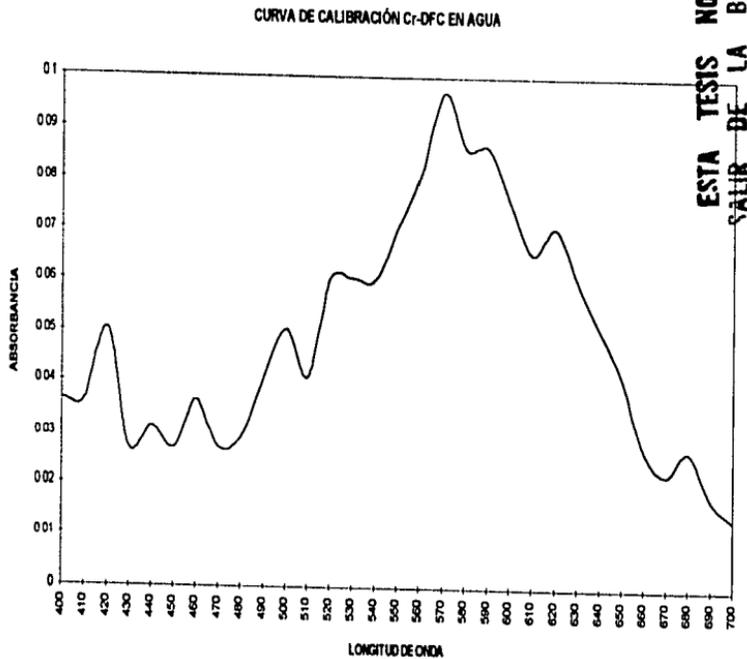


Figura 15. Espectro de absorción Cr-DFC en agua

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

El espectro anterior se determinó con la finalidad de poder ver cual es la longitud de onda de máxima absorción que presenta el complejo Cr-DFC en agua, para poder realizar las mediciones de absorbancia en esa longitud de onda. La longitud de onda de máxima absorción del complejo Cr-DFC en agua es de 570 nm.

Del mismo modo, la siguiente tabla representa los datos para realizar la curva de calibración del complejo Cr-DFC en agua. Se presentan los valores de ppm de Cr (VI) empleados para la realización de la curva.

| Tubo | ml $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 10 ppm | Conc Cr VI ppm | Absorbancia |
|------|--|----------------|-------------|
| 0    | 0  | 0              | 0           |
| 1    | 0.5  | 0.2            | 0.071       |
| 2    | 1.0  | 0.4            | 0.138       |
| 3    | 1.5  | 0.6            | 0.2         |
| 4    | 2.0  | 0.8            | 0.26        |

Tabla 30. Datos para la curva de calibración Cr-DFC en agua.

Con estos datos se puede graficar la absorbancia en función de la concentración de las muestras, obteniéndose una recta como la mostrada en la siguiente gráfica.

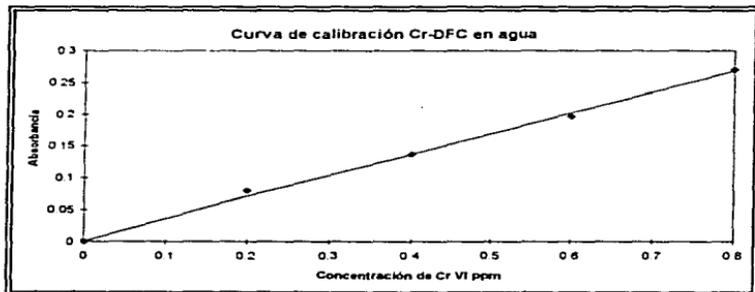


Figura 16. Curva de calibración experimental del complejo de cromo en agua.

La ecuación de la recta, trazada por regresión lineal, es la presentada a continuación:

$$\text{Abs} = 0.329C + 0.0056$$

El ajuste por regresión lineal presenta un coeficiente de correlación con un valor de 0.99847, el cual puede considerarse como una buena aproximación a una recta que pasa muy cerca del origen y que tiene una pendiente de 0.329.

Ahora bien, a pesar de tener ya todo listo para realizar las lecturas de las muestras problema en un medio acuoso, se debe hacer notar que la lectura de las muestras en forma directa en el residuo no es posible, ya que se tiene el inconveniente de tener una solución fuertemente colorida de verde esmeralda, lo cual dificulta el poder leer la absorbancia de algún complejo formado en este medio de reacción. El complejo Cr-DFC, después de ser formado, puede ser extraído fácilmente del seno de la reacción con alcohol isoamílico. Para ello, es necesario realizar el espectro de absorción del complejo en éste disolvente, con el propósito de poder cuantificar la cantidad de Cr (VI) de las soluciones que son los problemas. Así mismo se puede conocer la eficiencia de la extracción del complejo del medio acuoso a un medio orgánico, al tener las curvas de calibración en los dos medios.

La siguiente tabla muestra los datos para poder obtener el espectro de Cr-DFC en alcohol isoamílico. Este se obtiene para poder conocer la longitud de máxima absorción del complejo en dicho disolvente.

| LONGITUD DE ONDA | ABS.     | TRANS. | LONGITUD DE ONDA | ABS.     | TRANS. |
|------------------|----------|--------|------------------|----------|--------|
| 400              | 0.055517 | 0.88   | 560              | 0.09691  | 0.8    |
| 410              | 0.040959 | 0.91   | 570              | 0.10513  | 0.785  |
| 420              | 0.065502 | 0.86   | 580              | 0.110698 | 0.775  |
| 430              | 0.036212 | 0.92   | 590              | 0.102373 | 0.79   |
| 440              | 0.040959 | 0.91   | 600              | 0.099633 | 0.795  |
| 450              | 0.040959 | 0.91   | 610              | 0.091515 | 0.81   |
| 460              | 0.048177 | 0.895  | 620              | 0.083546 | 0.825  |
| 470              | 0.05061  | 0.89   | 630              | 0.062984 | 0.865  |
| 480              | 0.040959 | 0.91   | 640              | 0.070581 | 0.85   |
| 490              | 0.05061  | 0.89   | 650              | 0.048177 | 0.895  |
| 500              | 0.057992 | 0.875  | 660              | 0.036212 | 0.92   |
| 510              | 0.060481 | 0.87   | 670              | 0.022276 | 0.95   |
| 520              | 0.070581 | 0.85   | 680              | 0.026872 | 0.94   |
| 530              | 0.070581 | 0.85   | 690              | 0.022276 | 0.95   |
| 540              | 0.088842 | 0.845  | 700              | 0.017729 | 0.96   |
| 550              | 0.088842 | 0.815  |                  |          |        |

Tabla 31. Datos para la construcción del espectro de absorción del complejo en un medio orgánico.

Con estos datos, es posible obtener el espectro de absorción del complejo Cr-DFC utilizando como disolvente al alcohol isoamílico. Dicho espectro se presenta en la figura número 17.

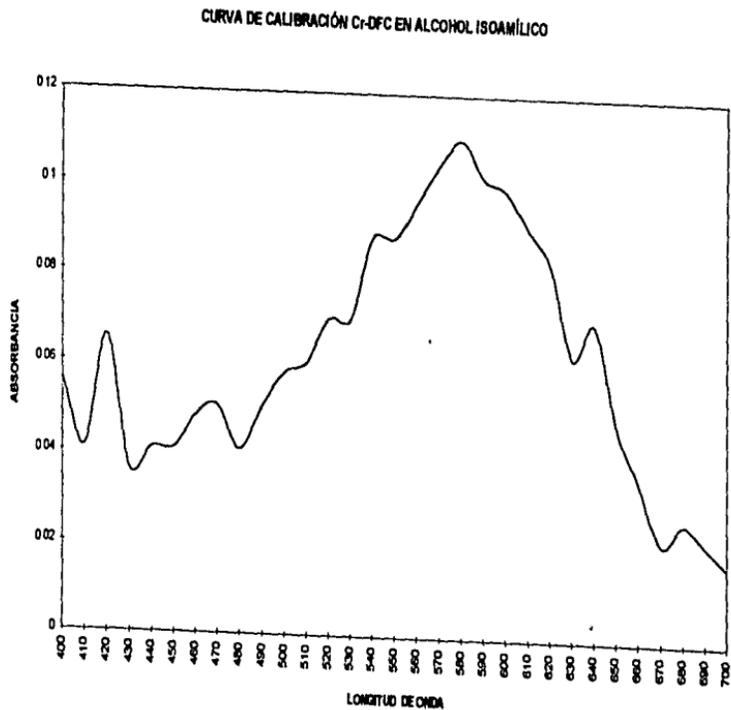


Figura 17. Espectro de absorción Cr-DFC en alcohol isoamílico.

Como puede verse en este espectro, el complejo tiene un máximo de absorción en 580 nm; en este máximo, se encuentra la longitud de onda en donde es posible realizar las lecturas para obtener la curva de calibración del complejo Cr-DFC extraído de un medio acuoso a un medio orgánico como lo es el alcohol isoamílico.

Para realizar la curva de calibración se extrajo el complejo Cr-DFC de un medio acuoso a un medio orgánico. Los resultados de absorbancia del complejo en medio acuoso se presentan en la siguiente tabla:

| TUBO | Conc. inicial ppm <sup>a</sup> | Absorbancia después de la extracción | Conc. final ppm <sup>b</sup> |
|------|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 0    | 0                              | 0                                    | 0                            |
| 1    | 0.4                            | 0.0600                               | 0.165                        |
| 2    | 0.8                            | 0.1037                               | 0.298                        |
| 3    | 1.2                            | 0.1454                               | 0.425                        |
| 4    | 1.6                            | 0.2063                               | 0.610                        |

Tabla 32. a Soluciones acuosas antes de realizar la extracción. b soluciones acuosas después de realizar la extracción.

Los datos de la tercera columna en la tabla 32, se obtuvieron al realizar las lecturas de las soluciones acuosas después de realizar la extracción y se extrapolaron los resultados con la curva de calibración mostrada en la figura 16. La siguiente tabla indica los datos para la elaboración de la curva de calibración del complejo Cr-DFC en alcohol isoamílico. La concentración mostrada en ésta, es la diferencia entre la concentración inicial y la concentración final presentadas en la tabla anterior.

| TUBO | Transmitancia | Concentración <sup>a</sup> | Absorbancia |
|------|---------------|----------------------------|-------------|
| 0    | 1             | 0                          | 0           |
| 1    | 0.895         | 0.235                      | 0.0482      |
| 2    | 0.81          | 0.502                      | 0.0915      |
| 3    | 0.74          | 0.775                      | 0.131       |
| 4    | 0.69          | 0.99                       | 0.1611      |

Tabla 33. a) ésta concentración es la diferencia entre las concentraciones de las soluciones en la tabla anterior

Del mismo modo, la figura siguiente muestra la curva de calibración la cual mediante un ajuste por regresión lineal proporciona la siguiente ecuación de recta.

$$Abs = 0.1607(C) + 0.0059$$

Esta ecuación representa una recta que tiene una pendiente de 0.1607 y una ordenada al origen de 0.0059

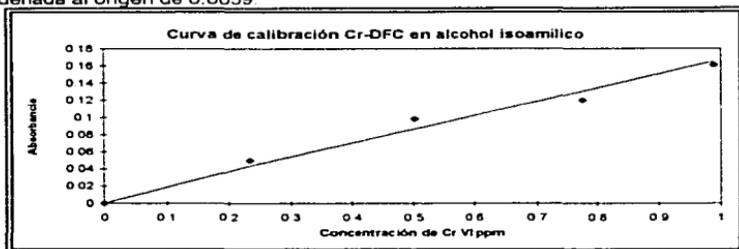


Figura 18. Curva de calibración del complejo en disolvente orgánico.

Después de realizar la curva de calibración en alcohol isoamílico, se debe ver la diferencia entre las concentraciones inicial y final de complejo en medio acuoso, antes y después de realizar la extracción, ya que a partir de estos datos se puede determinar el porcentaje del complejo que se extrae para poder realizar el ajuste necesario al momento de cuantificar el Cr (VI) en los residuos.

| Conc. inicial ppm. | Conc. final ppm. | % retenido |
|--------------------|------------------|------------|
| 0.4                | 0.165            | 41.25      |
| 0.8                | 0.298            | 37.25      |
| 1.2                | 0.425            | 35.42      |
| 1.6                | 0.610            | 38.125     |
| promedio           |                  | 38.01      |

Tabla 34. % retenido en el medio acuoso del complejo al realizar la extracción.

Para las reacciones, se tomaron alícuotas de 1 ml de residuo y a ésta se agregó el reactivo DFC, extrayendo con 5 ml de alcohol isoamílico y aforando el residuo orgánico a 25 ml con el mismo disolvente. Solo en los casos de las reacciones 2 y 3, se tomaron alícuotas de las soluciones originales según los siguientes esquemas:

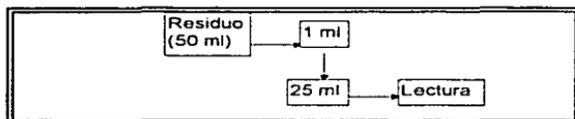


Figura 17. Esquema de diluciones desde el residuo hasta la lectura en el espectrofotómetro reacciones 4 a 8.

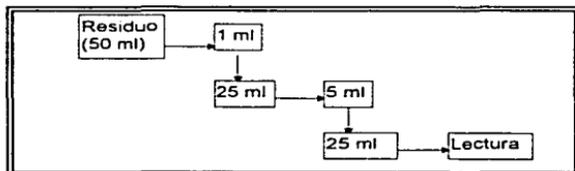


Figura 18. Esquema de diluciones desde el residuo hasta la lectura en el espectrofotómetro para la reacción 2.

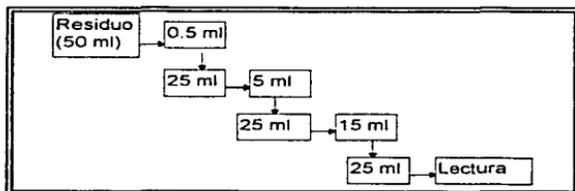


Figura 19. Esquema de diluciones desde el residuo hasta lectura en el espectrofotómetro para la reacción 3.

La siguiente tabla muestra las lecturas obtenidas para la cuantificación del complejo Cr-DFC.

| Reacción | Absorbancia | Concentración Cr.VI ppm |
|----------|-------------|-------------------------|
| 1.       | Testigo     | Testigo                 |
| 2.       | 0.0506*     | 0.278                   |
| 3.       | 0.091*      | 0.529                   |
| 4.       | 0.0088      | ≈0.02                   |
| 5.       | 0.0044      | ≈0.02                   |
| 6.       | 0.013       | 0.044                   |
| 7.       | 0           | ≈0.02                   |
| 8.       | 0.031       | 0.156                   |

Tabla 35. a) Se realizaron diluciones de la solución original pues las primeras lecturas no se encontraban dentro de la curva de calibración.

Con estos datos se puede calcular la cantidad de reductor que se va a emplear, sin correr el riesgo de utilizar una cantidad muy grande del mismo en el tratamiento. Debe hacerse notar que en los casos de las reacciones 2 y 3 de la tabla anterior, se realizaron las diluciones que se indican en los esquemas anteriores, con la finalidad de permitir que la concentración de Cr (VI) se ajustara al límite superior de la curva de calibración y así, poder hacer uso de la regresión lineal para el cálculo de la concentración de Cr (VI) sin tener errores de linealidad por hacer uso de la región no contemplada dentro de la curva de calibración, ya que ésto podría generar errores en la cuantificación del cromo.

A la concentración inicial de Cr (VI) determinada por el método colorimétrico, antes de poder ser leída se debió diluir por lo que es necesario considerar estas diluciones para conocer la cantidad real de Cr (VI) presente en los residuos.

La forma en como se realizaron los cálculos para determinar la cantidad de Cr (VI) en los residuos se esquematiza a continuación:

$$\frac{C_1 V_1}{V_2} = C_2$$

Donde  $C_1$ , es la concentración leída en el espectrofotómetro;  $V_1$ , es el volumen de la solución que fue leída en el espectrofotómetro (no es el volumen de la celda, sino que es el volumen del matraz del cual se tomó la muestra para ser leída);  $V_2$ , es el volumen de la alícuota tomada de la solución más concentrada;  $C_2$ , es la concentración de la solución de donde se tomó la alícuota. Naturalmente, en los casos en que hay diluciones, debe repetirse esta operación tantas veces como las diluciones que se hayan hecho.

Debe recordarse también que el porcentaje de la extracción es del 62.74% por lo que debe hacerse una corrección con el objeto de poder cuantificar completamente la cantidad de Cr (VI) remanente en los residuos.

La siguiente tabla muestra las cantidades cuantificadas de Cr (VI) por este método colorimétrico en las reacciones. La cantidad de Cr (VI) esta expresado como  $K_2Cr_2O_7$ .

| Reacción | ppm de Cr <sup>VI</sup> | Corrección por eficiencia de extracción | mg de Cr <sup>VI</sup> en la reacción | mg de Cr <sup>VI</sup> como $K_2Cr_2O_7$ . |
|----------|-------------------------|---|---------------------------------------|--|
| 1.       | Testigo                 | Testigo                                 | Testigo                               | Testigo                                    |
| 2.       | 34.75                   | 55.39                                   | 2.77                                  | 7.83                                       |
| 3.       | 220                     | 350.65                                  | 17.53                                 | 49.58                                      |
| 4.       | 0.5                     | 0.8                                     | 0.04                                  | 0.11                                       |
| 5.       | 0.5                     | 0.8                                     | 0.04                                  | 0.11                                       |
| 6.       | 1.1                     | 1.75                                    | 0.09                                  | 0.25                                       |
| 7.       | 0.5                     | 0.8                                     | 0.04                                  | 0.11                                       |
| 8.       | 3.9                     | 6.22                                    | 0.31                                  | 0.88                                       |

Tabla 36. Cantidad de dicromato de potasio presente en los residuos.

La reacción 1 se utilizo como testigo para ver si existía algún cambio notable entre poner el reductor sin que se haya cuantificado el Cr (VI) y agregar una cantidad cuantificada de reductor (caso de las reacciones 2 a 8).

### 3.4.2 REDUCCIÓN DEL CROMO RESIDUAL. USO DE SACAROSA COMO REDUCTOR.

De acuerdo a la cantidad de Cr (VI) calculada, podemos conocer la cantidad de reductor que debe agregarse, teniendo en cuenta la reacción con cada reductor. En el caso del tratamiento propuesto, se utiliza la reacción entre el Cr (VI) y la sacarosa que se presenta a continuación:



De acuerdo con esta reacción, se requieren 8 mmol de dicromato de potasio por cada mmol de sacarosa. Al realizar los cálculos pertinentes, se obtiene la cantidad de reductor necesario para llevar a cabo la reacción de reducción del Cr (VI) presente en cada uno de los residuos.

En la siguiente tabla se presenta la cantidad necesaria de reductor, así como la cantidad en mililitros de una solución  $1 \times 10^{-3}$  g/ml de sacarosa que se debe agregar para llevar a cabo la reacción.

| Reacción | Cantidad de reductor | ml de solución $1 \cdot 10^3$ g/ml de sacarosa |
|----------|----------------------|--|
| 1.       | testigo              | testigo  |
| 2.       | 1.14                 | 1.15   |
| 3.       | 7.20                 | 7.25   |
| 4.       | 0.01                 | 0.05   |
| 5.       | 0.01                 | 0.05   |
| 6.       | 0.03                 | 0.05   |
| 7.       | 0.01                 | 0.05   |
| 8.       | 0.13                 | 0.5  |

Tabla 37. Cantidad de reductor calculado para la reducción.

Naturalmente el siguiente paso es llevar a cabo la reducción del Cr (VI). Para esto, se calentó el residuo a  $80^\circ$  C y se agregó el reductor en las cantidades indicadas. Para poder determinar si la reacción se estaba llevando a cabo, así como el momento en que esta hubiese terminado, se empleó como indicador colorido el reactivo de difenilcarbazida (DFC) tal y como se empleó para la cuantificación del Cr (VI). Esta es una prueba que permite determinar de manera cualitativa la presencia de trazas de Cr (VI). La forma en la que se realizó la prueba de detección es poniendo una gota del residuo en un vidrio de reloj y dejando caer a éste una gota del reactivo DFC. El desarrollo de una coloración rosa intenso, indica la presencia de trazas de Cr (VI).

Al realizar el procedimiento descrito anteriormente, se encontró que era necesario poner un exceso de aproximadamente el 50% con respecto a lo calculado para poder reducir completamente el Cr (VI), las cantidades que se utilizarán de la solución de sacarosa se presentan en la siguiente tabla.

| Reacción | Cantidad agregada de solución de sacarosa |
|----------|---|
| 1.       | 2.0 ml                                    |
| 2.       | 2.0 ml                                    |
| 3.       | 11.0 ml                                   |
| 4.       | 0.1 ml                                    |
| 5.       | 0.1 ml                                    |
| 6.       | 0.1 ml                                    |
| 7.       | 0.1 ml                                    |
| 8.       | 1.0 ml                                    |

Tabla 38. Cantidad empleada de solución de sacarosa.

Hasta ahora no se había tomado en cuenta la reacción 1. Para llevar a cabo esta reacción se le agrego la sacarosa poco a poco en solución, hasta completar 2 ml de esta con la finalidad de ver algún efecto del exceso de azúcar al momento de cristalizar el sulfato de cromo.

Como puede verse en la tabla 38, la cantidad de reductor agregado es baja para los casos en los que el tiempo de reacción es el indicado. Cuando los alumnos por querer terminar más pronto el experimento, no calientan la mezcla de reacción por el tiempo indicado, esto trae como consecuencia que la cantidad de Cr (VI) presente en los residuos sea muy grande y la cantidad de reductor aumenta drásticamente (reacción 3). Cuando la reacción se calienta por el tiempo indicado, se logra obtener un residuo con una cantidad muy pequeña de Cr (VI). Este resultado es muy importante, pues permite observar que con el método tradicional de tratamiento, se esta gastando una gran cantidad de reactivos pues se esta agregando un gran exceso de reductor (bisulfito de sodio).

### 3.4.3 CRISTALIZACIÓN DEL SULFATO DE CROMO.

Para poder cristalizar el sulfato de cromo, primero se neutralizaron los residuos una vez tratados con la sacarosa. Para poder hacer esto, se utilizo una solución 1 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pues una solución menos concentrada aumentaría mucho el volumen del residuo lo que traería como consecuencia un mayor gasto de recursos al evaporar el disolvente para inducir la cristalización.

Las cantidades de solución 1 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  empleadas para neutralizar cada uno de los residuos se presenta en la siguiente tabla:

| Reacción | ml de solución 1M de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . |
|----------|---|
| 1.       | 7   |
| 2.       | 7   |
| 3.       | 6   |
| 4.       | 6   |
| 5.       | 6   |
| 6.       | 7   |
| 7.       | 6   |
| 8.       | 7   |

Tabla 39. Cantidad de solución 1M de carbonato de sodio para neutralizar.

Una vez que se neutralizaron los residuos, se procedió a evaporar un poco de agua para obtener los cristales de sulfato de cromo. Después de evaporar se obtuvieron cristales de todos los residuos, excepto del residuo 1 en el cual el exceso de sacarosa hace que este residuo presente una consistencia "chiclosa" y por lo

tanto sea difícil de manejar. Por esta razón, no se recomienda utilizar un exceso muy grande de sacarosa para llevar a cabo la reducción del Cr (VI) en los residuos.

El aspecto de los cristales obtenidos es el de agujas grandes. La presencia de sales de sodio en los residuos, hace que cristalicen junto con las sales de cromo dichas sales de sodio. Después de un tiempo (aproximadamente 2 semanas) de que las sales permanecieron en reposo, se observa la pérdida de agua, obteniéndose un polvo fino de color violeta.

Para la caracterización de los cristales obtenidos se determinó el espectro de UV-visible para dichas sales, siendo todos ellos muy parecidos. Esto es una prueba de que se obtuvo el mismo producto. Naturalmente, es necesario realizar más pruebas para poder caracterizar la sal obtenida, por ejemplo IR, análisis de materia orgánica, conductividad, etc.

### 3.5 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON EL SEGUNDO TRATAMIENTO.

Cuando se cuantificó la cantidad de Cr (VI) en los residuos, se encontró que se estaban gastando grandes cantidades de reductor cuando se realizaba el tratamiento tradicional. La cantidad de Cr (VI) dentro de los residuos es realmente muy pequeña, por lo que con muy poco reductor se logra efectuar la reacción.

El tratamiento propuesto tiene varias ventajas al momento de ser aplicado. Dichas ventajas son listadas a continuación:

- El reductor empleado requiere un número muy grande de equivalentes molares de dicromato de potasio para poder ser oxidado. La relación molar es de 8 a 1 de oxidante a reductor. Esto significa que se emplea una cantidad muy pequeña de reductor. Por otra parte, el costo del reductor es muy pequeño. Dentro de las ventajas, el reductor es de muy fácil adquisición, fácil de manejar y sobre todo no produce subproductos de reacción tóxicos, por lo que su uso no representa peligro alguno para la persona o personas que realicen el tratamiento.
- Se logra determinar el momento en que la reacción ha concluido, ya que se puede utilizar el reactivo DFC como indicador colorido. La manera en como se detecta el fin de la reacción es cuando al agregar una gota del reactivo en una gota de la mezcla de reacción, no se desarrolla una coloración rosa debida a la reacción entre la difenilcarbazona y el Cr (VI).
- Con el uso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como base para neutralizar, se facilita mantener el pH en 7, ya que empleando lejía de sosa en esta operación, el nivel de acidez o basicidad no se puede nivelar fácilmente.
- Las sales de cromo se pueden obtener más fácilmente al evaporar el agua de las soluciones obtenidas al realizar el tratamiento con sacarosa y neutralizar con el

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ya que no hay una gran cantidad de agua, lo que facilita la cristalización de las sales disueltas.

A pesar de ser un tratamiento relativamente noble para poder ser aplicado, es necesario hacer notar algunos inconvenientes del tratamiento. Los problemas presentados al desarrollar éste son listados a continuación:

- En el caso de los reductores empleados en la manera clásica, el tratamiento no indica la elevación de la temperatura del residuo para que la reacción proceda. En el caso del tratamiento propuesto, elevar la temperatura es necesario. De hecho, la reacción no procede si la temperatura es inferior a  $80^\circ\text{C}$ . Esta temperatura, representa un gasto en energía considerable.
- El agregar un exceso de reductor, dificulta la cristalización de las sales de cromo. Por esta razón se recomienda agregar poco a poco, e ir verificando cada 5 minutos la presencia o ausencia de  $\text{Cr(VI)}$  mediante el uso del reactivo DFC. La forma en como se agrega el reductor debe ser en solución para poder ir agregando poco a poco el mismo.

Como se puede ver, es menor el número de inconvenientes que el de los argumentos a favor del uso de la sacarosa como agente reductor. Sin embargo, es muy importante hacer notar que la investigación acerca de la efectividad del producto obtenido mediante este tratamiento en el proceso del curtido de pieles debe ser desarrollada para poder completar éste trabajo.

Dentro de las observaciones que deben hacerse, se encuentra el hecho de que cuando se realiza el tratamiento de residuos de  $\text{Cr(VI)}$  que no provienen del desarrollo de ésta práctica, el tratamiento tradicional es más fácil, ya que al neutralizar se logra la obtención de hidróxido de cromo de manera más sencilla y sin la necesidad de emplear cal para ello.

## CONCLUSIONES.

### CONCLUSIONES:

La primera metodología desarrollada en este trabajo consistió en reducir al Cr (VI) con bisulfito de sodio sólido, precipitar el hidróxido de Cr (III) y redissolver este hidróxido en soluciones de ácido sulfúrico para obtener soluciones de sulfato de cromo, de las cuales se puede cristalizar este último. Como una opción de tratamiento, esta representa una buena alternativa.

Uno de los logros importantes durante esta etapa del trabajo fue realizar el análisis comparativo de los distintos reductores empleados, resultando el bisulfito de sodio el mejor reactivo a emplear para el tratamiento, pues los costos de operación derivados del uso de éste son bajos (vease capítulo 3.1) y se resumen en la siguiente tabla:

| Etapa del tratamiento                 | Reactivo empleado  | Observaciones  | Costo de la etapa |
|---------------------------------------|--|--|-------------------|
| Reducción del Cr <sup>VI</sup> .      | Bisulfito de sodio (NaHSO <sub>3</sub> )   | Al agregar el reactivo en forma sólida y no en solución, se evita aumentar el volumen de residuos; la evolución de gases de H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> es inevitable y por ello, las operaciones deben realizarse en la campana.   | \$ 3.00           |
| Precipitación del Cr <sup>III</sup> . | Cal  | La precipitación del hidróxido de cromo, requiere de una buena agitación, a la hora de filtrar, esta operación se dificulta por la gran cantidad de residuos. La calidad del agua filtrada es buena pues se tienen menos de 5 ppm de cromo en solución con lo cual se cumple con la NOM. | \$ 3.15           |
| Redisolución del Cr(OH) <sub>3</sub>  | Solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en agua con 1 parte de ácido por 7 de agua. | La concentración del ácido es muy pequeña, sin embargo, usar soluciones más concentradas, dificulta la manipulación pues la solución se hace viscosa; se precipita una gran cantidad de CaSO <sub>4</sub> que debe ser eliminado por filtración.   | \$ 67.50          |
| <b>Total</b>                          |  |  | <b>\$ 73.65</b>   |

Estos costos están referidos al tratamiento de 1 Kg de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Naturalmente representan una parte del total del tratamiento pues no se toma en cuenta el gasto de los materiales y equipo del laboratorio. La metodología desarrollada durante la primera etapa, es fácil de ser llevada a cabo, tiene un costo de operación

relativamente bajo comparado con los costos derivados por el uso de otros reductores. Sin embargo, a pesar de los resultados buenos obtenidos con esta técnica, fue necesario optimizar el procedimiento y para ello se desarrolló un nuevo tratamiento que eliminó algunos pasos anteriormente desarrollados.

Para la obtención de las sales de Cr (III) se propuso el siguiente método de tratamiento:

- a) reducción del Cr (VI) residual empleando sacarosa como agente reductor
- b) a partir de la solución obtenida después de la reducción, se puede cristalizar el sulfato de cromo neutralizando este residuo con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se tienen las siguientes observaciones: la técnica desarrollada gasta una cantidad mínima de un reductor que es de uso común y bastante barato, lo que hace que el gasto de reactivos sea muy pequeño (solamente alrededor de \$ 10.00 por el tratamiento de 1 Kg de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

| Etapa del tratamiento                             | Reactivo empleado          | Observaciones   | Costo de la etapa                                   |
|---|----------------------------|---|---|
| Reducción del $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .           | Sacarosa.                  | La sacarosa debe agregarse en solución y calentando el residuo hasta 80 °C. No debe agregarse un gran exceso de sacarosa pues se puede quemar ésta dificultando el proceso de cristalización. | \$ 1.00   |
| Cristalización del $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . | Se agrega en solución de preferencia 1M hasta la neutralización del residuo y se procede a calentar para eliminar un poco de agua e inducir la cristalización.                                | ≈ \$ 9.00 depende de la cantidad de ácido presente. |

Se logró también:

- i) Cuantificar el  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  residual mediante el método colorimétrico de la difenilcarbazida.
- ii) La cuantificación del Cr (VI) permitió además, contar con una forma colorimétrica de saber cuando no hay más Cr (VI) en solución, ya que al agregar una gota de reactivo DFC en una gota de residuo y si no desarrolla una coloración rosa, se tiene la certeza de que no hay Cr (VI) en solución.

La parte más difícil del tratamiento propuesto resultó ser la eliminación gradual del agua dado que las sales de cromo se encuentran muy diluidas.

En cuanto a la generación de sales de cromo en las que el estado de oxidación de este metal sea de (VI), no existe una buena propuesta dadas las características de los reactivos empleados (productos comerciales como hipoclorito de sodio o agua oxigenada que están muy diluidos) para realizar las transformaciones. Es probable que, si se empleara otro tipo de reactivos (peróxido de sodio o hipoclorito de calcio sólido), se obtengan rápidamente las sales de Cr (VI) que se requieren.

## **BIBLIOGRAFÍA.**

## BIBLIOGRAFÍA

- Nº  
1 **Dictionary of environmental science and technology**  
Revised edition Andrew Porteus John Wiley & sons  
West Succes England 1992
- 2a **Norma oficial mexicana. NOM-066-ECOL-1994**  
Publicada en el diario oficial el día 18 de octubre de 1993
- 2b **Norma oficial mexicana. NOM-CCA-021-ECOL/1993.**  
Publicada en el diario oficial el día 6 de enero de 1995
- 3 **Manual de química. Tablas, constantes, fórmulas, información general.** Donald B. Somers Grupo Editorial Iberoamérica  
Traducción Dr Alain Quere Mexico D F 1983
- 4 **Química General Moderna.**  
José A. Babor, José Ibarz Aznárez Editorial Epoca  
México D F 1977
- 5 **Metals Toxicology.**  
Robert A. Goyer, Curtis D. Klaasen, Michael P. Waikes Academic Press  
St Diego California USA 1995
- 6 **Manuales de laboratorio.**  
Profesores de la facultad de química Imprenta de la facultad  
México D F todos los semestres
- 7 **Química Orgánica.**  
Joan S. Fessenden, Ralph J. Fessenden  
Grupo editorial Iberoamérica 1982
- 8 **Trabajos realizados en el laboratorio de tratamiento de residuos**  
O Irma C. Gavilán García  
Jefe del laboratorio de tratamiento de residuos
- 9 **Trabajo de electrorecubrimientos realizado en la Facultad de Química.** IQM Victor Padilla Lopez
- 10 **Tesis: Curtido al cromo de pieles: teoría general**  
Padilla Gonzalez Jorge  
UNAM Facultad de Química. 1977
- 11 **Tesis: Control químico del curtido al cromo**  
Zaldivar Ruiz G  
UNAM Facultad de Química. 1961.
- 12 **Galvanotecnia y Galvanoplastia: dorado, plateado, niquelado y cromado**  
Blumm William y Hogaboom George. Cia. Editorial Continental S. A. de  
C. V 3ª edición México D F 1982.
- 13 **Curso básico de toxicología ambiental.**  
Lilia A. Albert, UTEHA Noriega editores  
Mexico D. F. 1995.

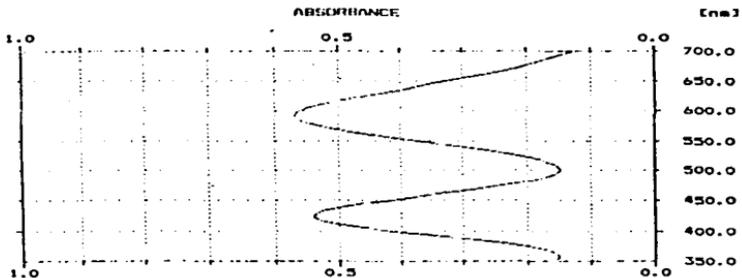
- 14 **Tannerries and the environment: a technical guide to reducing the environmental impact of tannery operations.**  
Paris: United Nations Environment Programme Industry and environment office. 1991.
- 15 **Francia, Agence Nationale pour la recuperation et l'elimination des dechets.**  
ANRED. 1983
- 16 **A pilot plant for removing chromium from residual water of tannerries**  
Landgrave Julio. Environmental Health Perspectives. V. 103. 63-65. 1995.
- 17 **Trabajo de rívera sin consumo de agua.**  
Eusebio del Cueto de la Fuente. XXI congreso de la IULTCS 25-29 de septiembre 1991. Barcelona España.
- 18 **Tesis: Comparación en los procesos de cuticlación tradicional y xipe**  
Luis Miguel Solis Morales.  
Universidad de guadalajara, Escuela politécnica.  
Guadalajara Jal. México. 1978.
- 19 **Cromo en León**  
Gutierrez Ruiz Margarita. Resumen de un trabajo presentado en cursos del Programa Universitario del Medio Ambiente. 1996.
- 20 **Chemical Analysis. V III Colorimetric determinations of trace metals.**  
Sandell E. B. 3rd edition. Interscience Publisher inc.  
N. Y. USA
- 21 **Spot test In Inorganic analysis.**  
Fritz Feigl. 6th edition. Elsever publishing company.  
N. Y. USA. 1972.
- 22 **Química Analítica Cuantitativa**  
James S. Fritz y George H. Schenk. 3rd edition. LIMUSA editores  
México D. F. 1989.
- 23 **Reciclo integral de residuos como solución al problema de contaminación ambiental.**  
Pacheco V. Héctor  
CIATEC. 1995
- 24 **Tesis: Determinación de la eficiencia de los métodos de tratamiento de residuos que contienen metales pesados.**  
Facultad de Química UNAM. 1996
- 25 R. T. Pflaum *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4862, 1956
- 26 R. Powell *Chem. & Ind. London*, 1954, 726
- 27 Paul F. Urone. *Anal. Chem.*, 1955 27, 1354-1355
- 28 **"Estudio de costos y beneficios para las diferentes opciones de tratamiento de residuos crómicos en solución".** Trabajo presentado en el XXXII congreso nacional de química realizado en Guanajuato, Guanajuato México del 25 al 29 de agosto de 1996.  
Autores: Martínez, Gavilán y Santos.

- 29 **Ley general del equilibrio ecológico y la protección al ambiente.**  
14ª edición actualizada. Ed. Porrúa S. A., 1995.
- 30 **Chromium V.1. Chemistry of chromium and its compounds.**  
Marvin J. Udy, American Chemical Society. Monograph series  
Chapman & Hall, LTD, London U. K. 1956.
- 31 Levy, L. S., and Venitt S., *Carcinogenesis* 1986, 1, 831-836
- 32 Sharma B. K., Singhal P. C and Chugh K. S., *Postgrad. Med. J.* 1978, 54,  
414-415
- 33 Saryan L. A. and Reedy M. J. *Anal. Toxicol* 1988, 12, 162-164
- 34 Fritstedt B., Lindqvist B., Schutz A, et al, *Acta Med. Scand.* 1965, 177,  
153-159
- 35 Sugiyama M., *Free radical Biol. Med* 1992, 12, 397-407
- 36 **Chromium. In "Handbook on the toxicology of metals"**  
Langard S., and Norseth T., V.2 pp 185-210  
Elseiver New York, 1986
- 37 **Chrome Plating. Bath recovery by vacuum evaporation**  
QVF Process. Systems Inc.  
<http://www.qvfps.com/qvfptcs.html>
- 38 **Electrosorption of chromium ions and other contaminants on carbon  
aerogel electrodes as a means of remediating ground water.**  
Joseph C. Farmer, Sally M. Bahowick  
Lawrence Livermore National Laboratory  
<http://www.hgl.com/scrdrp/symp/pollution.htm>
- 39 Brown D. A., Glass W. K., *Environmental Tech. Letters*, 1986, 7, 283-288
- 40 Brown D. A., Glass W. K., *Environmental Tech. Letters*, 1986, 7, 289-298
- 41 Kronick Paul L., *Chemtech* 1995, 31-35
- 42 Silvestre F., Rocrelle C, Rigal L. and Gaset A., *J. Chem. Tech. Biotechnol*  
1993, 60, 1-6
- 43 The Merck index.

# **ANEXO 1**

PERKIN-ELMER LAMBDA 2 UV/VIS SPECTROMETER  
DATE: 93/09/01 FRIDAY TIME: 13:30:46

METHOD NO.: 2 SCAN/MAN



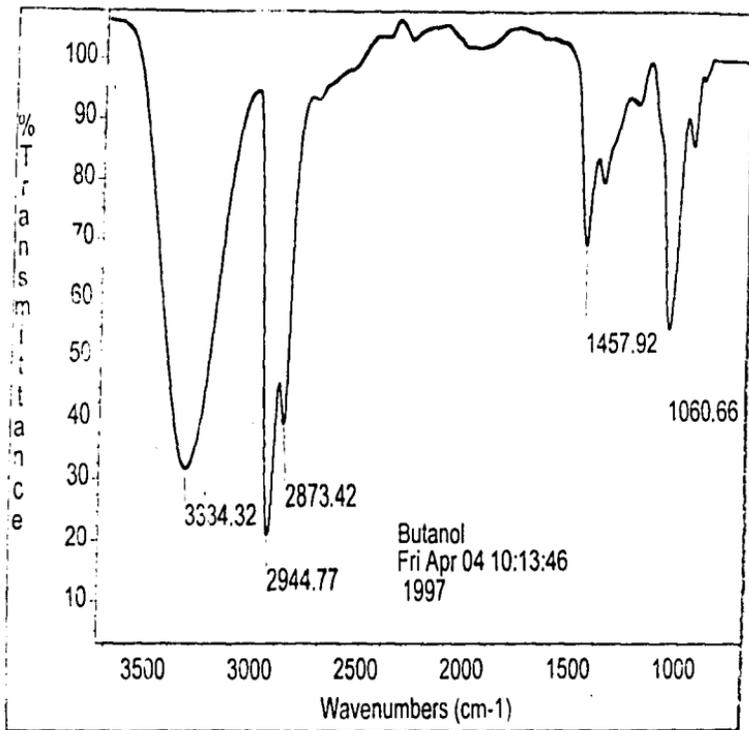
THRESHOLD : 0.001

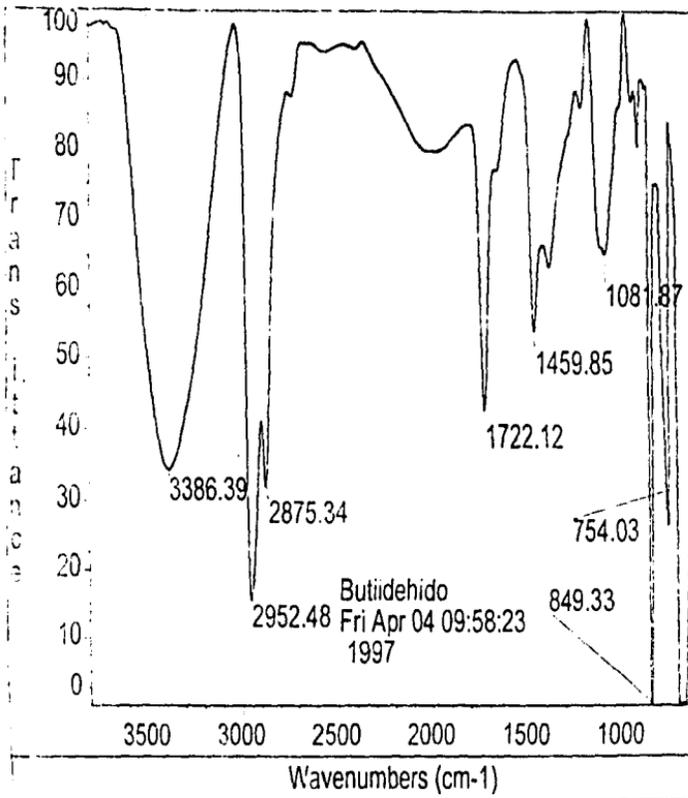
BATCH: 001

SAMPLE CYCLE  
001 13:35

| WAVELENGTH     | DATA      |
|----------------|-----------|
| 371.2 nm (MAX) | 0.567 ABS |
| 501.0 nm (MIN) | 0.155 ABS |
| 524.6 nm (MAX) | 0.540 ABS |
| 550.3 nm (MIN) | 0.155 ABS |

Mixing Cell  
Origin: Methyl Acrylate  
Diluent: H<sub>2</sub>O  
Index: 1.18795  
No. of scans: 3140  
Reading: 0.001  
Substrate





## **ANEXO 2**

**ANEXO 2:**

- **Sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).** Peso molecular 78.05 g/mol. Tiene una composición porcentual de 58.93% de Na y 41.07% de S. Se prepara a partir de los elementos en amoníaco líquido. Se obtiene por deshidratación de la especie nonahidratada. Son cristales cúbicos o granulos sumamente higroscopicos, tiene una densidad de 1.856 g/cc y un punto de ebullición de 1180°C al vacío, también se ha reportado como 920°C. Muy soluble en agua, 8.1 g en 100 g de agua a -9.0°C; 12.4 g (0°C); 18.6 g (20°C); 29.0 g (40°C); 35.7 g (48°C); 39.0 g (50°C). Ligeramente soluble en alcohol, insoluble en eter. La solución acuosa es fuertemente alcalina. Se descompone gradualmente en presencia de aire y bioxido de carbono formando tiosulfato de sodio y ácido sulfhídrico. Mantengase bien cerrado en un lugar fresco. USOS: En el depilado de pieles y refinado de lana, como reactivo químico para la precipitación química de los metales pesados pues forma con la mayoría de estos compuestos insolubles o muy poco solubles

**IDENTIFICACION DE LA SUSTANCIA Y EL FABRICANTE**

NOMBRE QUIMICO: Sulfuro de sodio      FORMULA:  $\text{Na}_2\text{S}$   
 NUM. NIOSH : WE 1965000                  NUM. UN : UN 1849  
 NUM. DOT : 1385                                  CAS : 1313-82-2

**PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS**

PM. 78.04 g/mol      P.F 1180°C       $\rho$  1.856g/mL  
 APARIENCIA: es un sólido incoloro  
 SOLUBLE EN: Agua, alcohol  
 SOLUBILIDAD EN AGUA: 18.600g/100mL  
 Qfus 1200 cal/g                  Qsol 2.8 Kgg/molmol

**ESTABILIDAD E INCOMPATIBILIDAD****INCOMPATIBILIDAD**

1)Aminas, sales de diazonio

**PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN TERMICA**

1)Oxido de sodio  
 2)Oxidos de azufre

**IDENTIFICACION Y RIESGOS****INGESTION**

1)Congestión, edema del aparato respiratorio, vómito, convulsiones

**INHALACION**

1)Irritación

**CONTACTO CUTANEO**

- 1) Irritación

**CONTACTO OCULAR**

- 1) Irritación

**PRIMEROS AUXILIOS**

Lavar el área de contacto por 15 minutos. Trasladar a la persona a un lugar ventilado. Si su respiración se dificulta suministrar oxígeno o si no respira suministrar respiración artificial. Desechar la ropa y calzado contaminado.

**TRATAMIENTO EN CASO DE ACCIDENTE****INCENDIO**

- 1) No combustible, emplear lo adecuado a la situación de fuego

**GOTEO O DERRAME**

- 1) Usar equipo de protección: bata, lentes de seguridad y guantes
- 2) Barrer, evitando el levantamiento de polvo, y coleccionar para su disposición.
- 3) Ventilar y lavar el lugar

**MANEJO Y ALMACENAMIENTO**

- 1) Usar equipo de protección: bata, lentes de seguridad y guantes
- 2) Evitar la inhalación y contacto
- 3) Evitar la exposición prolongada
- 4) Mantener el envase firmemente cerrado
- 5) Almacenar en un lugar seco

**TRATAMIENTO DE DESECHOS**

- 1) Llevar la solución a pH 10
- 2) Agregar 50% de exceso de hipoclorito de sodio al 10%
- 3) Reposar 30 minutos
- 3) Ajustar el pH a 7
- 4) Verter por el drenaje

**INFORMACION DE TRANSPORTE**

NOM. EMPAQUE: Sulfuro de sodio

CONTAMINANTE MARINO: No

IMO p8217g :

- Sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) Peso molecular 126.06 g/mol. Composición porcentual 36.49% de Na, 38.08 de O y 25.44% de S. Pequeños cristales o polvo. Muy estable a la oxidación comparado con el bisulfito. Soluble en 3.2 partes de agua; soluble en glicerol; casi insoluble en alcohol. pH alrededor de 9. Mantengase bien cerrado.  $\text{LD}_{50}$  en ratones 175 mg/Kg. La solución acuosa es alcalina y disuelve los sulfuros. USOS: es usado ampliamente como revelador fotografico, blanqueador de lana y pieles, generador de  $\text{SO}_2$  como reductor en la fabricación de colorantes, removedor de cloro en los procesos de blanqueado de textiles y papel, preservador de carnes, huevos etc.

#### IDENTIFICACION DE LA SUSTANCIA Y EL FABRICANTE

NOMBRE QUIMICO: Bisulfito de sodio FORMULA:  $\text{NaHSO}_3$

NOMBRES COMERCIALES, COMUNES Y SINONIMOS

Sulfito ácido de sodio

Sulfito de hidrógeno y de sodio

Sulhidrato de sodio

NUM. NIOSH : VZ 2000000

NUM. UN : UN 2693

NUM. DOT : 2693

CAS : 7631-90-5

#### PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

PM. 104.07 g/mol P.F 58.50 °C (Descompone)

APARIENCIA: Es un sólido blanco

SOLUBLE EN: Agua

SOLUBILIDAD EN AGUA: 28 g/ 100mL

#### ESTABILIDAD E INCOMPATIBILIDAD

##### INCOMPATIBILIDAD

- 1)Agentes oxidantes
- 2)Bases y ácidos
- 3)Aluminio
- 4)Alcoholes, aire

##### PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION TERMICA

- 1)Óxidos de azufre
- 2)Óxido de sodio

#### PELIGROSIDAD

ACGIH TLV: TWA 5 ppm

#### INFORMACION TOXICOLOGICA

ori-rat  $\text{LD}_{50}$  : 2000 mg/Kg

**IDENTIFICACION Y RIESGOS****INGESTIÓN**

- 1) Nausea y mareo

**INHALACIÓN**

- 1) Respiración cortada
- 2) Hipotensión

**CONTACTO CUTANEO**

- 1) Irritación

**CONTACTO OCULAR**

- 1) Irritación

**PRIMEROS AUXILIOS**

Lavar el área de contacto por 15 minutos. Trasladar a la persona a un lugar ventilado. Si su respiración se dificulta suministrar oxígeno o si no respira suministrar respiración artificial. Desechar la ropa y calzado contaminado.

**TRATAMIENTO EN CASO DE ACCIDENTE****INCENDIO**

- 1) Agente químico seco

**GOTEO O DERRAME**

- 1) Evacuar el área
- 2) Usar equipo de protección
- 3) Absorber con arena o vermiculita, coleccionar para su disposición
- 4) Ventilar y lavar el lugar

**MANEJO Y ALMACENAMIENTO**

- 1) Usar equipo de protección: Guantes, Bata, Lentes de seguridad
- 2) Evitar la inhalación y contacto
- 3) Evitar la exposición prolongada
- 4) Mantener el envase firmemente cerrado
- 5) Almacenar en un lugar seco
- 6) Sensible al aire

**TRATAMIENTO DE DESECHOS**

- 1) Agregar exceso de agua
- 2) Neutralizar
- 3) Separar insolubles
- 4) Empaquetarlos para su disposición
- 5) Lavar la parte acuosa con agua y descartar

---

**INFORMACION DE TRANSPORTE**

**NOMBRE DE EMPAQUE:** Bisulfito de sodio

**GRUPO DE EMPAQUE:** 3 **NIVEL:** 9 **CLASE DE RIESGO:** 9

**CONTAMINANTE MARINO:** No **CANTIDAD REPORTABLE:** 5000 LBS

- Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) Peso molecular 151.91 g/mol; composición porcentual 36.77% de Fe, 42.13% de O y 21.1% de S. Existe en la naturaleza como los minerales *melantenta*, *szomelnikita*, *taunscita*. Preparado comercialmente por reacción entre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y Fe obteniendo de esta manera la especie heptahidratada que es un compuesto cristalino de color azul-verdoso, es incoloro y eflorescente en aire seco, se oxida en el aire húmedo formando una capa de color café de sulfato ferrico básico. Se transforma en la especie tetrahidratada a 56°C y la especie monohidratada se obtiene calentando a 65°C; tiene una densidad de 1.897 g/cc, es soluble en agua y prácticamente insoluble en alcohol. Las soluciones acuosas de este compuesto, se oxidan lentamente en atmósferas frías, si la atmósfera es caliente, la oxidación es muy rápida; el grado de oxidación se incrementa por adición de una base o por exposición a la luz. Incompatibilidad: Este compuesto, es incompatible con alcalis, carbonatos solubles, sales de oro y plata, acetato de plomo, solución de cal, KI, tartrato de sodio y potasio, borato de sodio, taninos. LD<sub>50</sub> en ratones, 65 mg/Kg intravenosamente y 1.52 g/Kg de manera oral. Toxicidad Humana: Graves disturbios gastrointestinales, vómito, hematemesis, daño hepático, taquicardia, colapso vascular periférico, etc.. USOS: en la manufactura de Fe, compuestos de Fe, otros sulfatos, en los baños de electrorecubrimientos metálicos de Fe, en fertilizantes, como suplemento alimenticio, como agente reductor en algunos procesos químicos, en el combate a algunas enfermedades de plantas, como colorante para cuero, en tratamiento de aguas, en análisis cualitativo (para la identificación de nitratos) y como catalizador de polimerización. Uso terapéutico en veterinaria. En deficiencia de hierro y como astringente.

#### IDENTIFICACION DE LA SUSTANCIA Y EL FABRICANTE

NOMBRE QUIMICO: Sulfato de hierro (II)      FORMULA:  $\text{FeSO}_4$

NOMBRES COMERCIALES, COMUNES Y SINONIMOS

Sulfato ferroso

Fersolato

Vitriolverde

NUM. NIOSH : NO 8500000

NUM. UN : UN 3077

NUM. DOT : 9125

CAS : 7720-78-7

#### PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

PM. 151.91 g/mol

APARIENCIA: Es un sólido verde azulado

SOLUBLE EN: Alcohol, agua

Qsol 4.7 Kgg/molmol

#### ESTABILIDAD E INCOMPATIBILIDAD

#### INCOMPATIBILIDAD

1)Agentes oxidantes, sales de plata, acetato de plomo, carbonatos, bases

#### PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN TERMICA

- 1)Oxidos de azufre
- 2)Oxidos de hierro

#### PELIGROSIDAD

ACGIH TLV: TWA 1 mg (Fe)/m<sup>3</sup>

#### INFORMACION TOXICOLOGICA

ori-rat LD<sub>50</sub>: 319 mg/Kg

#### IDENTIFICACION Y RIESGOS

##### INGESTION

- 1)Diarrea, constipación, daños gastrointestinales, vómito

##### INHALACION

- 1)Puede causar irritación

##### CONTACTO CUTANEO

- 1)Irritación

##### CONTACTO OCULAR

- 1)Irritación

#### PRIMEROS AUXILIOS

Lavar el área de contacto por 15 minutos. Trasladar a la persona a un lugar ventilado. Si su respiración se dificulta suministrar oxígeno o si no respira suministrar respiración artificial. Desechar la ropa y calzado contaminado.

#### TRATAMIENTO DE DESECHOS

- 1)Agregar agua o ácido
- 2)Aragar sulfuro de sodio hasta precipitar
- 3)Ajustar el pH a 7
- 4)Filtrar los sólidos y enviar a confinamiento
- 5)Desechar la solución por el drenaje

#### INFORMACION DE TRANSPORTE

NOM. EMPAQUE: Sustancia peligrosa, sólido. Sulfato ferroso  
CONTAMINANTE MARINO: No GPO. EMPAQUE: III  
CLASE DE RIESGO: 9

NIVEL: Clase9



## ESTABILIDAD E INCOMPATIBILIDAD

### INCOMPATIBILIDAD

- 1)Agentes oxidantes y reductores
- 2)Ácidos
- 3)Cloruro de acetilo
- 4)Metales alcalinos

## PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN TERMICA

- 1)Monóxido y dióxido de carbono

## PELIGROSIDAD

OSHA PEL: TWA 1000 ppm  
ACGIH TLV: TWA 1000 ppm

## INFORMACION TOXICOLOGICA

ori-rat LD<sub>50</sub>: 7060 mg/Kg

## IDENTIFICACION Y RIESGOS

### INGESTIÓN

- 1)Daño hepático y renal
- 2)Dolor de cabeza
- 3)Mutagenico

### INHALACIÓN

- 1)Respiración lenta, disnea
- 2)Depresor del SNC

### CONTACTO CUTANEO

- 1)Irritación

### CONTACTO OCULAR

- 1)Irritación

## PRIMEROS AUXILIOS

Lavar el área de contacto por 15 minutos. Trasladar a la persona a un lugar ventilado. Si su respiración se dificulta, suministrar oxígeno o, si no respira, suministrar respiración artificial. Desechar la ropa y calzado contaminado.

## TRATAMIENTO EN CASO DE ACCIDENTE

### INCENDIO

- 1)CO<sub>2</sub>, agente químico seco, espuma

**2) Agua****GOTEO O DERRAME**

- 1) Evacuar el área
- 2) Usar equipo de protección: Bata, lentes y guantes
- 3) Alejar de fuentes de ignición
- 4) Absorber con arena o vermiculita, coleccionar para su disposición
- 5) Ventilar y lavar el lugar

**MANEJO Y ALMACENAMIENTO**

- 1) Usar equipo de protección: Bata, lentes y guantes
- 2) Evitar la inhalación y contacto
- 3) Evitar la exposición prolongada
- 4) Mantener el envase bien cerrado
- 5) Almacenar en un lugar seco
- 6) Mantener alejado de fuentes de ignición

**TRATAMIENTO DE DESECHOS**

- 1) Material inflamable, incinerar con precaución

**INFORMACION DE TRANSPORTE**

NOM. EMPAQUE: Alcohol

CONTAMINANTE MARINO: No

IMOPg : 3175

GPO. EMPAQUE: 2

NIVEL: Líquido inflamable

CLASE DE RIESGO: 3

- Formol solución acuosa al 40% de formaldehído (HCHO): El formaldehído, también conocido como metanal, oxometano, oximetileno, óxido de metileno, aldehído fórmico o aldehído de metilo. Tiene un peso molecular de 30.03 g/mol; esta formado por 39.99% de C, 6.73% de H y 53.27% de O. Se forma durante la combustión incompleta de muchas sustancias orgánicas. Está presente en el humo de madera y muy particularmente en el humo empleado para ahumar jamón y pescado. Se encuentra en la atmósfera, principalmente en las grandes ciudades. Preparado comercialmente por oxidación catalítica en fase vapor de metanol usando aire como oxidante y como catalizadores, plata, cobre, aluminio o coque calientes. Es un gas a temperatura ambiente, incoloro e inflamable, de olor picante y sofocante. Tiene una densidad comparada con la del aire de 1.067 g/cc (aire 1.00 g/cc). Su densidad a 20°C con respecto al agua a 4°C es de 0.815 g/cc. Tiene un punto de fusión de -92°C, los diferentes puntos de ebullición que presenta al variar la presión se enlistan a continuación: a 700 mm. Hg -19.5°C, 400 mm. Hg -33.0°C, 200 mm. Hg -46°C, 100 mm. Hg -57.3°C; 60 mm. Hg -65.0°C, 40 mm. Hg -70.6°C, 20 mm. Hg -79.6°C, 10 mm. Hg -88.0°C. Temperatura de ignición, cerca de 300°C. Es muy soluble en agua, en etanol y en éter, menos del 55%. Es muy reactivo, se combina con muchas sustancias y se polimeriza fácilmente. **Precaución** Intensamente irritante a las membranas mucosas. Altas concentraciones son intolerables. Se le ubica como un comprobado agente cancerígeno. USOS: En la producción de resinas fenólicas, en textiles, fungicidas refrescantes del aire y cosméticos.

La solución acuosa de formaldehído se conoce como formalina o formol, es una solución de aproximadamente el 37% de formaldehído gaseoso en agua. Usualmente, se le agrega del 10 al 15% de metanol para prevenir la polimerización. Comercialmente, se conoce como formalina 100% o Formalina 40 que significa que se tienen 40 g de formaldehído en 100 mL de solución. Es un líquido incoloro de olor picante. Al permanecer almacenado por mucho tiempo, o por exposición a temperaturas muy bajas, se obtiene un precipitado de trioximetileno. Al calentar la solución, se obtiene también el mismo producto pero se desprende un poco de formaldehído. Es un poderoso reductor especialmente en presencia de bases. La oxidación hasta ácido fórmico en presencia de aire es muy lenta. La densidad de la solución es de 1.081 hasta 1.085 g/cc. Un galón de la solución pesa 9.1 lbs. Su punto de ebullición es de 96°C, su índice de refracción es de 1.3746, el pH de la solución es de 2.8 a 4.0. Es miscible con agua, etanol y acetona. Manténgase bien cerrado en un lugar templado LD<sub>50</sub> en ratas 0.80 g/Kg. Toxicidad humana: Los vapores irritan la membrana mucosa. Aplicaciones locales producen dermatitis. La ingestión causa severo dolor abdominal, hematemesis, hematuria, proteinuria, anuria, acidosis, vértigo, coma y muerte. Se usa ampliamente como desinfectante, germicida y fungicida de plantas y vegetales. Se usa también en la manufactura de resinas fenólicas, seda y celulosa artificiales, ésteres, colorantes, reactivos orgánicos, espejos, explosivos, en el curtido y preservado de pieles. Es incompatible con amoníaco,

alcalis, taninos, preparaciones de hierro, gelatina, bisulfuros, sales de Cu, Fe y Ag, agua oxigenada, Yodo, Potasio, permanganatos. Se combina directamente con albumina, caseina, gelatina, agar y almidón para formar compuestos insolubles. Tiene uso terapeutico como desinfectante, se usa también de manera terapeutica en animales como antiseptico, fumigante y ha sido usado en el tratamiento de diarrea, mastitis, neumonia.

#### IDENTIFICACION DE LA SUSTANCIA Y EL FABRICANTE

NOMBRE QUIMICO: Formaldehído FORMULA: CH<sub>2</sub>O  
 NOMBRES COMERCIALES, COMUNES Y SINÓNIMOS

Formalin  
 Formal  
 Metanal

Oxido de metileno

NUM. NIOSH : LP 895000  
 NUM. DOT : 1198/2209

NUM. UN : UN 1198  
 CAS : 50-00-0

#### PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

PM. 30.03 g/mol P.F.-92 °C P.E.-19.50 °C r 1.0 g/mL  
 FLASH P. : 185 ° F TEM. AUTOIGNICION : 806° F  
 APARIENCIA: Es un gas incoloro de olor repugnante  
 SOLUBLE EN: Alcohol, éter, agua  
 SOLUBILIDAD EN AGUA: 55 g/100mL

#### ESTABILIDAD E INCOMPATIBILIDAD

##### INCOMPATIBILIDAD

1) Peróxido de hidrógeno, ácido perfoórmico, anilina

##### PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN TERMICA

1) Monóxido y dióxido de carbono

#### PELIGROSIDAD

OSHA PEL: TWA 1 ppm  
 ACGIH TLV: TWA 1 ppm

#### INFORMACION TOXICOLOGICA

ori-rat LD<sub>50</sub> : 800 mg/Kg

#### IDENTIFICACION Y RIESGOS

##### INGESTIÓN

1) Irritación de membranas, nausea, vomito

**INHALACIÓN**

1) Irritación de membranas, dolor de cabeza

**CONTACTO CUTANEO**

- 1) Irritación
- 2) Dermatitis

**CONTACTO OCULAR**

1) Irritación

**PRIMEROS AUXILIOS**

Lavar el área de contacto por 15 minutos. Trasladar a la persona a un lugar ventilado. Si su respiración se dificulta suministrar oxígeno o si no respira suministrar respiración artificial. Desechar la ropa y calzado contaminado.

**TRATAMIENTO EN CASO DE ACCIDENTE****INCENDIO**

- 1) CO<sub>2</sub>, agente químico seco, espuma
- 2) Agua

**MANEJO Y ALMACENAMIENTO**

- 1) Usar equipo de protección: Bata, lentes y guantes
- 2) Evitar la inhalación y contacto
- 3) Evitar la exposición prolongada
- 4) Mantener el envase bien cerrado
- 5) Almacenar en un lugar seco
- 6) Mantener alejado de fuentes de ignición

**TRATAMIENTO DE DESECHOS**

- 1) Flammable, incinerar

**INFORMACION DE TRANSPORTE**

NOM. EMPAQUE: Formaldehído

CONTAMINANTE MARINO: No

IMOpg : 3347

GPO. EMPAQUE: 3

NIVEL: Líquido inflamable

CLASE DE RIESGO: 3

- ◆ Lejía de sosa (solución acuosa al 40% aproximadamente de NaOH). También conocida como hidróxido de sodio o sosa cáustica; peso fórmula 40.01 g/mol, composición porcentual: 2.52% de H, 57.48% de Na y 40% de O. Preparado por reacción de hidróxido de calcio con carbonato de sodio, por electrolisis de cloruro de sodio, por reacción de sodio metálico con vapor de agua a baja temperatura. Sólido con fracturas cristalinas, absorbe rápidamente bioxido de carbono y agua del medio, es muy corrosivo (caustico) para los tejidos de plantas y animales y ataca rápidamente el aluminio metálico en presencia de humedad. Solidifica en forma de pequeñas lentejas. Cuando se conserva en contenedores aislados, su pureza es de alrededor del 97 al 98% punto de fusión: 318 °C, densidad 2.13 g/cc, 1 gramo se disuelve en 0.9 mL. de agua, 0.3 mL. de agua hirviendo, 7.2 mL. de alcohol, 4.2 mL. de metanol, también soluble en glicerol. Genera una considerable cantidad de calor al disolverse en agua o cuando se mezcla con ácidos. Soluciones volumétricas de sosa, deben protegerse del aire para evitar la formación de carbonato. Las soluciones muy concentradas de NaOH, prácticamente no disuelven al carbonato de sodio. El pH de una solución 0.05% en peso de NaOH en agua es de aproximadamente 12, de una solución 0.5% de 13 y de una solución al 5% de 14. Las diferentes concentraciones para soluciones de NaOH, presentan diferentes propiedades como densidad y punto de ebullición, los más representativos, se presentan a continuación en el orden concentración, densidad y punto de ebullición: solución al 5%, 1.056, 102°C, solución al 10%, 1.111, 105°C; solución al 20%, 1.222, 110°C; solución al 40%, 1.454, 125°C; solución al 50%, 1.530, 140°C. LD oralmente en conejos 500mg/Kg. **Toxicidad humana:** Corrosivo para todos los tejidos, por ingestión causa vomito y colapso, por inhalación prolongada de soluciones concentradas, puede causar daños al tracto respiratorio. **Precaución:** no inducir la evacuación estomacal en caso de ingestión. USOS: Las soluciones de NaOH son usadas para para neutralizar ácidos y para hacer sales de sodio, por ejemplo en la refinación del petróleo se usa para neutralizar ácidos minerales y orgánicos, en el tratamiento de celulosa, para producir rayon viscoso y celulosa, en la manufactura de jabones, para precipitar alcaloides y algunos metales (como hidroxidos).
- ◆ Hidróxido de calcio: (Ca(OH)<sub>2</sub>). Peso molecular 74.10. Composición porcentual 54.09% de Ca, 2.72% de H y 43.19% de O. Contiene por lo menos el 95% de hidróxido de calcio. Cristales o granulos inodoros, absorbe rápidamente CO<sub>2</sub> del aire formando CaCO<sub>3</sub>. Pierde agua por calentamiento formando CaO. Densidad 2.08 a 2.34 g/cc. Ligeramente soluble en agua, soluble en glicerol, soluble en soluciones de azucar o NH<sub>4</sub>Cl. Se solubiliza en soluciones ácidas con gran evolución de calor. El pH de una solución acuosa saturada a 25°C es de 12.4. **Manténgase en envases bien cerrados.** LD<sub>50</sub> en ratas por ingestión oral 7.34 g/Kg. USOS: En la manufactura de algunos materiales para la construcción y el acabado de interiores, en algunos pesticidas, tratamiento de aguas y en el depilado de pieles dentro de la industria del curtido de pieles.

- ♦ **Ácido sulfúrico:** también conocido como aceite de vitriolo. P. M. 98.08 g/mol. Composición porcentual 2.06% de Hidrógeno, 65.25% de oxígeno, 32.69% de azufre. Preparado a partir de  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  generando  $\text{SO}_3$ , este anhídrido sulfúrico al contacto con agua, genera el ácido sulfúrico. Se puede obtener también por reacción entre  $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  generando el ácido sulfúrico y NO. El ácido comercial contiene entre 93 y 98% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el resto es agua. Es un líquido aceitoso, claro, inoloro e inodoro; *Muy corrosivo!*. Tiene una gran afinidad por el agua absorbiendo esta del aire y también de muchas sustancias orgánicas. Puede calcinar azúcar, lana, etc.  $d=1.84$  g/cc. punto de ebullición =  $290^\circ\text{C}$ . Se descompone en agua y  $\text{SO}_3$  al calentarlo hasta  $340^\circ\text{C}$ . Punto de fusión  $10^\circ\text{C}$  cuando es anhídrido. Miscible con agua y con etanol liberando una gran cantidad de calor y contrayéndose el volumen. *Cuando se mezclan, el ácido debe agregarse al disolvente. Conservarse en frascos cerrados. Manejese con cuidado evitando el contacto con la piel.*  $\text{LD}_{50}$  en ratas por ingestión oral 2.14 g/Kg. Precaución: Es corrosivo para todos los tejidos del cuerpo, la inhalación de los vapores concentrados provoca daños irreversibles en el pulmón. El contacto con los ojos puede resultar en la pérdida de la visión. El contacto con la piel, puede causar severas necrosis. La ingestión accidental, puede causar hasta la muerte. El contacto frecuente de soluciones diluidas con la piel, puede desarrollar ciertos tipos de dermatitis.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumante: es ácido sulfúrico que tiene disuelto parte de  $\text{SO}_3$ , se conoce como oleum. Los grados disponibles de oleum, contienen hasta el 80% de  $\text{SO}_3$  libre. Líquido sumamente viscoso, incoloro o ligeramente colorido. Desprende grandes fumarolas de  $\text{SO}_3$  gaseoso. *¡Extremadamente corrosivo!*. *Manejese con gran cuidado. Mantengase perfectamente cerrado en envases de vidrio.* USOS: En la manufactura de fertilizantes, explosivos, y en general tiene gran demanda en infinidad de procesos químicos industriales y de laboratorio.

## **ANEXO 3.**

## ANEXO 3

**La ley de Lambert y Beer.**

La ley fundamental en que se basan los métodos colorimétricos y espectrofotométricos es la ley de Bouguer-Beer o ley de Lambert y Beer, que a menudo se denomina simplemente como ley de Beer ( ). Esta ley establece que la cantidad de luz o energía ultravioleta o infrarroja absorbida o transmitida por una solución, es una función exponencial de la concentración de la sustancia absorbente presente y de la longitud de la trayectoria hacia la muestra. A continuación se explica esta ley de manera matemática.

Supongamos que un rayo de luz de poder radiante  $P$  se hace pasar a través de una solución que contiene un número  $N$  de iones o moléculas absorbentes. La cantidad de luz absorbida será directamente proporcional al número de especies absorbentes en la trayectoria de la luz. Si dividimos la solución en varias secciones pequeñas e iguales, la variación en el poder radiante ( $\Delta P$ ) dependerá del número de especies absorbentes en cada sección ( $\Delta N$ ). El poder radiante del rayo que entra a secciones consecutivas estará disminuido por la absorción que se efectúa en las secciones solución precedentes. La cantidad de luz absorbida por cada sección depende del número de especies absorbentes absorbentes en dicha sección y es proporcional al poder radiante de la luz que entra a esa sección:

$$\Delta P = -kP\Delta N$$

En esta ecuación,  $k$  es una constante de proporcionalidad. El signo negativo indica que el radiante del rayo disminuye. Si las secciones son infinitamente pequeñas, la ecuación anterior se puede escribir en forma diferencial:

$$\frac{dP}{dN} = -kP$$

Ordenando la ecuación e integrando desde  $P_0$  y  $P$  (poder radiante inicial y final del rayo) y entre  $c_0$  y  $N$  para el número de especies absorbentes en la trayectoria de la luz, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln P/P_0 = -kN$$

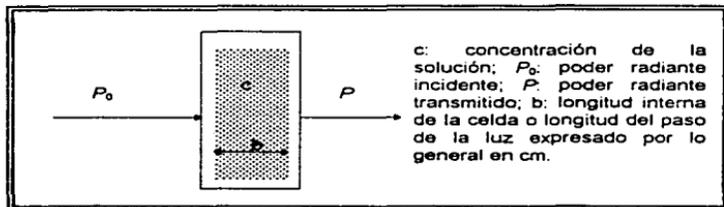
En esta ecuación,  $N$  depende de dos factores muy importantes: la concentración de las especies absorbentes en la solución ( $c$ ) y el ancho del paso de la luz ( $b$ ):

$$N = k'bc$$

Si se combinan estas dos ecuaciones y se obtiene el logaritmo en base 10 se tiene la siguiente ecuación:

$$\log P/P_0 = - abc$$

En esta ecuación,  $a$  se conoce como absorptividad y los terminos restantes, se definen en la siguiente figura:



La relación  $P/P_0$  se conoce como transmitancia y el valor negativo del logaritmo de esta relación se conoce como absorbancia ( $A$ ), de estas definiciones se tiene que:

$$A = abc$$

En esta ecuación, las unidades de  $a$  dependen de las unidades de  $b$  y de  $c$ , si  $b$  se expresa en cm y  $c$  en molaridad,  $a$  se conoce como coeficiente de absorptividad molar y se simboliza como  $\epsilon$ .

Esta ecuación sera valida para una sustancia en cualquier longitud de onda, sin embargo, hay una longitud de onda en la cual la absorción de la energía por la muestra es máxima, por ello antes de emplear este método para cuantificar compuestos coloridos, debe encontrarse dicha longitud de onda de máxima absorción que es un máximo en una grafica de absorbancia en función de la longitud de onda.

Ejemplo de espectro de absorción

