

00521  
SI



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TECNICAS EN TRATAMIENTO DE AGUA DE ORIGEN  
INDUSTRIAL CON CONTENIDO EN Cr (VI)

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

TRABAJO ESCRITO VIA CURSOS DE  
EDUCACION CONTINUA  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
PRESENTA:

GABRIEL GARCIA HERRERA



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D. F.

2002





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:**

Presidente	Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
Vocal	Prof. Víctor Manuel Luna Pabello
Secretario	Prof. Francisco Javier Garfías Vázquez
1er. Suplente	Prof. Alfonso Duran Moreno
2o. Suplente	Prof. Sara Elvia Meza Galindo

**Sitio donde se desarrollo el tema:**

Facultad de Química, U.N.A.M.

**Asesor del tema:**

  
Dr. Francisco Javier Garfías Vázquez

**Sustentante:**

  
Gabriel García Herrera

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas •  
UNAM a difundir en formato electrónico e impre  
contenido de mi trabajo recepción.

NOMBRE: GABRIEL GARCIA

HERRERA

FECHA: 3-MARZO-2008

FIRMA: 

## **AGRADECIMIENTOS**

El presente trabajo lo dedico a todas las personas que de alguna manera influenciaron en mí para concluir satisfactoriamente esta etapa de mi vida.

### **A mis Padres:**

Al darme el privilegio de vivir, su amor y apoyo me permitieron cumplir con esta meta

### **A mis Hermanos:**

Por todo el apoyo y la amistad que siempre me han brindado.

### **A mis Abuelos, Tíos y Primos:**

Por estar conmigo en todo momento.

### **A Alma:**

Tu amor, comprensión y apoyo me impulsaron para seguir adelante.

### **A Martín Meza:**

Tu valiosa amistad, apoyo y consejos estarán siempre presentes.

### **Al Lic. Ricardo Trujillo:**

La oportunidad de estar en su empresa me han permitido crecer profesionalmente.

### **A mis Amigas y Amigos:**

Cada uno de ustedes ocupan un lugar muy especial en mi corazón y en mi mente. Muchas gracias por estar conmigo en las buenas y en las malas.

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A la U.N.A.M.:**

Por el hecho de haberme permitido formar parte de esta honorable institución.

### **A la Facultad de Química:**

La formación que recibí me permitirá ser competitivo en el campo laboral.

### **A todos los Profesores:**

Los conocimientos que me transmitieron son mis herramientas para construir mi vida profesional.

### **Al Dr. Javier Garfías:**

Por todo su apoyo y dedicación para la realización de este trabajo.

# INDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>3</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
<b>I INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
<b>II INDUSTRIA DEL ACABADO METÁLICO (GALVANOPLASTÍA)</b> .....	<b>6</b>
II.1 DESCRIPCIÓN .....	6
II.2 DEPOSITO ELECTROLÍTICO.....	8
II.3 INMERSIÓN EN CALIENTE.....	8
II.4 USO DEL AGUA .....	9
II.5 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES.....	11
<b>III EL CROMO</b> .....	<b>14</b>
III.1 HISTORIA .....	14
III.2 ABUNDANCIA.....	14
III.3 DENOMINACIONES .....	15
III.4 PROPIEDADES FÍSICAS.....	15
III.5 PROPIEDADES QUÍMICAS .....	16
III.6 DISTRIBUCIÓN DEL CROMO EN EL AMBIENTE .....	18
III.7 USOS INDUSTRIALES DEL CROMO .....	18
III.8 EFECTOS DE LOS COMPUESTOS DE CROMO SOBRE LA SALUD.....	20
III.8.1 <i>Toxicidad</i> .....	20
III.8.2 <i>Ulceración y Perforación del Septum Nasal</i> .....	21
III.8.3 <i>Cáncer Respiratorio</i> .....	22
III.8.4 <i>Efectos sobre la Piel</i> .....	24
<b>IV NORMATIVIDAD</b> .....	<b>25</b>
IV.1 NORMAS PARA EL CONTENIDO DE CROMO EN EL AGUA.....	25
IV.1.1 <i>Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996</i> .....	25
IV.1.2 <i>Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1997</i> .....	26
IV.1.3 <i>Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997</i> .....	27
IV.2 SANCIONES POR INCUMPLIMIENTO DE LA NORMATIVIDAD .....	27

<b>V MÉTODOS DE MEDICIÓN DEL CROMO .....</b>	<b>30</b>
V.1 MUESTREO .....	30
V.2 SENSIBILIDAD ANALÍTICA .....	31
V.3 CROMO HEXAVALENTE VS. CROMO TRIVALENTE .....	32
V.4 PRECISIÓN .....	32
<b>V.5 MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>33</b>
V.5.1 Método de la Difenilcarbazida .....	33
V.5.2 Técnicas Polarográficas .....	34
V.5.3 Análisis por Activación Neutrónica .....	35
V.5.4 Cromatografía Gas-Líquido .....	35
V.5.5 Espectrofotometría de Absorción Atómica .....	35
<b>VI CONTAMINACIÓN POR CROMO .....</b>	<b>36</b>
VI.1 EL CROMO EN EL AGUA .....	36
VI.1.1 Fuentes Emisoras (Contaminantes) .....	36
VI.1.2 Principios del Tratamiento del Cromo en el Agua .....	38
VI.1.3 Reducción del Cromo Hexavalente .....	39
VI.1.4 Control del Potencial de Óxido-Reducción .....	41
<b>VII TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DEL CROMO EN EL AGUA .....</b>	<b>42</b>
VII.1 REDUCCIÓN QUÍMICA .....	42
VII.2 INTERCAMBIO IÓNICO .....	43
VII.3 RECUPERACIÓN POR EVAPORACIÓN .....	47
<b>VII.4 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA .....</b>	<b>50</b>
VII.4.1 Geometría del Reactor .....	51
VII.4.2 Material del Diafragma .....	51
VII.4.3 Electroodos .....	52
VII.4.4 Soluciones que se Trataron .....	52
VII.4.5 Polarización de la Celda .....	52
VII.4.6 Análisis .....	52
VII.4.7 Resultados y Discusión .....	53
<b>VIII CONCLUSIONES .....</b>	<b>54</b>
<b>IX BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>58</b>

## **RESUMEN**

El presente trabajo es un informe general de la investigación que se realizó sobre las diferentes técnicas de tratamiento para las aguas residuales de la industria del acabado metálico (galvanoplastia). El desarrollo de este trabajo se realizo por la preocupación personal del impacto ambiental que ocasiona el cromo, principalmente en su estado hexavalente, mencionándose algunos efectos en el ser humano y otros seres vivos. Se presenta una descripción general de las características de la industria de la galvanoplastia, como su localización geográfica, los procesos involucrados,

La importancia de conocer los procesos radica en el conocimiento del uso del agua, en que pasos se utiliza y en que forma y en que cantidad se lleva a cabo. Con base a lo antes mencionado se hace una descripción en forma general de cada uno de los pasos de cada proceso con el objeto de estimar el uso y las condiciones del agua y así poder evaluar las características de las aguas residuales en cada paso del proceso en general.

Lo que aquí se presenta es producto de las diferentes fuentes de consulta a las cuales se recurrió para conocer un poco más a fondo los problemas de recursos y de impacto ambiental a los que la industria del acabado metálico, se tiene que enfrentar en la producción o elaboración de un cierto artículo y de la manera como mejor pueden solucionarse este tipo de problemas.

Puesto que este tipo de industria consume un gran volumen de agua dentro de sus procesos, es necesario conocer estos procesos, así como la forma en que se realizan sus descargas. Dicho estudio se considera indispensable ya que con base a ello se posee un marco de referencia para tomar decisiones congruentes con la situación, tanto cuantitativa como cualitativa de las aguas residuales en referencia a las concesiones de aprovechamiento del agua y las posibilidades de tratamiento de sus efluentes.



## **OBJETIVOS**

- Definir y comparar algunas de las diferentes técnicas para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por Cr (VI).
- Determinar los procesos que utilizan agua en la industria del acabado metálico, así como el uso que se le da a la misma en dichos procesos y los volúmenes que de ella se consumen.
- Detectar la generación de las aguas residuales, sus volúmenes y sus características físicas y químicas en la industria del acabado metálico.
- Analizar la normatividad existente para el control de las descargas de las aguas residuales, así como los costos asociados por el incumplimiento esta.

## **I INTRODUCCIÓN**

Con los problemas a los que nos enfrentamos actualmente, problemas de tipo político, económico, social y hasta deportivos, dejamos de lado uno con el que tenemos contacto más cercano, el problema de la contaminación, un problema que nosotros creamos e incrementamos de forma gradual todos los días.

El interés actual en el ambiente ha surgido en un momento en que las energías de los países en desarrollo se dedican cada vez más a alcanzar la meta del desarrollo. El interés en las cuestiones relacionadas con el ambiente ha tenido su origen en los problemas experimentados por los países industrialmente adelantados. Estos problemas son el resultado de un nivel elevado de desarrollo económico. La creación de una gran capacidad de producción en la industria y en la agricultura, el crecimiento de sistemas complejos de transporte y comunicaciones, la rápida evolución de los conglomerados humanos, han causado daños y perturbaciones en el ambiente. Estas perturbaciones han llegado a alcanzar tales proporciones que en muchos sitios constituyen ya un grave peligro para la salud y el bienestar humano.

Durante los últimos años el desarrollo industrial ha ocasionado que un gran número de sustancias se incorporen al ambiente, siendo indudable que esta transformación del ambiente afecta la salud de la población. Varios estudios han demostrado el efecto tóxico de algunas de estas sustancias, por lo que de acuerdo a estos resultados se ha logrado cambiar la percepción que la sociedad tiene de la contaminación ambiental.

Debido a que el cromo se utiliza como catalizador en la síntesis del amoníaco, en la fabricación de aceros al cromo y aceros inoxidables, en aleaciones con cromo y en el cromado galvanizado.

Los complejos orgánicos encuentran aplicación como colorantes de revelado en la fotografía a color, los compuestos inorgánicos del cromo se utilizan como pigmentos para pinturas. Las sales de cromo VI se utilizan ampliamente para la preservación de la madera y para el curtido de cueros.

## **II INDUSTRIA DEL ACABADO METÁLICO (GALVANOPLASTÍA)**

### **II.1 DESCRIPCIÓN**

El acabado metálico es el proceso donde se aplica un recubrimiento metálico uniforme a una superficie metálica, con el fin de protegerla de la corrosión, o para modificar sus propiedades, tales como mayor dureza, resistencia al impacto, a la fricción, mejoramiento del aspecto, resistencia al ataque de agentes químicos y resistencia al desgaste.

La industria del acabado metálico es de suma importancia en la economía nacional. Los grupos que incluyen esta actividad según el último censo industrial que se ajustan a este trabajo son:

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

La tabla II.1 presenta las principales características, producción, número de empresas y personal ocupado. La tabla II.2 presenta las mismas características por entidad federativa. Las empresas están concentradas en las áreas de mayor consumo, en el Distrito Federal existe un 66% de la industria nacional de galvanizado, cromado, niquelado y trabajos similares, y un 68% de las fabricas de chapas, cerraduras y similares.

**Tabla II.1 Principales características socioeconómicas de la industria del acabado metálico.**

<b>ACTIVIDAD</b>	<b>NUMERO DE EMPRESAS</b>	<b>PERSONAL OCUPADO PROMEDIO</b>
Galvanización, cromado, niquelado y trabajos similares	264	4,754
Fabricación de chapas, candados llaves y productos similares	69	3,173
<b>TOTAL</b>	<b>333</b>	<b>7,927</b>

**Tabla II.2 Principales características socioeconómicas de la industria del acabado metálico por entidad federativa.**

ACTIVIDAD	ENTIDAD FEDERATIVA	No. DE EMPRESAS	PERSONAL OCUPADO PROMEDIO
Galvanización, cromado, niquelado y trabajos similares	Baja California	8	267
	Coahuila	3	11
	Distrito Federal	176	2,250
	Jalisco	20	300
	México	14	692
	Nuevo León	20	1,079
	Puebla	4	13
	Veracruz	6	89
	Guanajuato e Hidalgo	3	16
	Morelia y Yucatán	3	7
	Nayarit y Tampico	3	36
Sinaloa y Sonora	4	19	
	<b>TOTAL</b>	<b>264</b>	<b>4,754</b>
Fabricación de chapas, candados llaves y productos similares	Distrito Federal	47	1,745
	Jalisco	4	55
	México	6	836
	Nuevo León	4	420
	Coahuila, Guerrero y Veracruz	4	15
	Chihuahua, S.L.P. y Sonora	4	102
	<b>TOTAL</b>	<b>69</b>	<b>3,173</b>

Tomando como base la tecnología más avanzada que es utilizada en los países de alto desarrollado industrial, y se puede decir que en nuestro país es actual sin llegar a ser moderna, ya que se utilizan sales con alto contenido de cianuros, un 80% de los procesos productivos son intermitentes y un 20% son continuos. Los procedimientos más importantes para llevar a cabo un recubrimiento metálico son:

- Depósito electrolítico
- Inmersión en caliente

y de menor importancia en nuestro país:

- Cementación
- Aspersión
- Chapeado
- Depósito de vapor
- Chisporroteo catódico

En el presente trabajo las actividades más importantes son el electrodepósito e inmersión en caliente, puesto que son las de mayor demanda de agua.

## II.2 DEPOSITO ELECTROLÍTICO

Al proceso de depositar un metal sobre la superficie de otro metal, aleación, etc. Al paso de una corriente eléctrica a través de una solución acuosa se le denomina depósito electrolítico. El recubrimiento se lleva a cabo por medio de un baño en una solución acuosa formada de varios compuestos químicos. La solución se formula en base al metal depositado, a la naturaleza del depósito y a la composición química de la pieza de trabajo que se va recubrir. Dependiendo del metal depositado el proceso se llamará cromado, niquelado, etc. Por el número de metales depositados la operación puede ser simple metal cuando se deposita un solo metal y multimetal cuando se trata de dos o más metales. Ver la figura II.1.

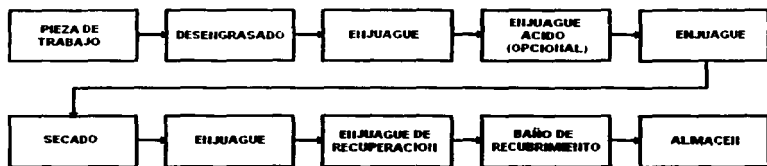


Figura II.1 Proceso de recubrimiento electrolítico.

## II.3 INMERSIÓN EN CALIENTE

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



**Figura II.2 Proceso de recubrimiento por inmersión en caliente.**

Las operaciones de recubrimiento que más comúnmente se realizan en nuestro país son:

- Cobrizado
- Niquelado
- Cromado
- Galvanizado
- Latonado
- Tropicalizado

En segundo término se tienen:

- Anodinado
- Fosfatizado
- Plomizado
- Cadminizado
- Estañado

El recubrimiento con oro y plata, se realiza en una pequeña escala y sobre pedido que para efectos del presente trabajo no interesan debido al poco consumo de agua y a la completa recuperación que se hace con ella por lo caro de los reactivos. Cabe señalar aquí que el fosfatizado, plomizado, cadminizado y estañado no interesan tampoco al estudio debido a que las plantas lo practican esporádicamente teniendo con ello poco consumo de agua.

#### **II.4 USO DEL AGUA**

El uso del agua para operaciones en los diferentes procesos existentes en la industria de acabado de metales corresponde únicamente a enjuagues que se hacen a la pieza de trabajo. Comúnmente después de cada operación de recubrimiento se tiene un

enjuague de recuperación, llamado así porque el enjuague no se desecha, pues con las continuas inmersiones de la pieza de trabajo la solución se va concentrando y se utiliza en los baños de recubrimiento con previo ajuste de concentración. Posterior a esta recuperación viene un segundo enjuague que se desecha continuamente o al finalizar el turno de trabajo, en algunos casos.

Para determinar los usos de agua por proceso y la calidad de las aguas residuales hubo necesidad de catalogar las líneas de producción, considerando aquellas que son más importantes en nuestro medio. Los datos proporcionados son hechos por estimación en base a información obtenida del consumo de materia prima, considerando en promedio el espesor de la película de recubrimiento. La tabla II.3 presenta el consumo de agua por proceso para cada una de las líneas de producción. El índice de consumo es la relación entre el consumo total y el área cubierta.

**Tabla II.3 Consumo de agua por proceso.**

TIPO	PROCESO	ÁREA CUBIERTA	CONSUMO POR PROCESO	CONSUMO TOTAL	ÍNDICE DE CONSUMO DE AGUA
1	Desengrasado Cobrizado Niquelado Cromado	60 m <sup>2</sup>	54,800 L 7,200 L 14,000 L 4,000 L	80,000 L	1,333 L/m <sup>2</sup>
2	Desengrasado Galvanizado por inmersión	16 m <sup>2</sup>	20,000 L	20,000 L	1,250 L/m <sup>2</sup>
3	Desengrasado Cobrizado Niquelado Cromado Latanado	50 m <sup>2</sup>	47,300 L 7,000 L 5,000 L 5,700 L 5,000 L	70,000 L	1,400 L/m <sup>2</sup>
4	Desengrasado Anodizado	51 m <sup>2</sup>	52,720 L 21,880 L	74,600 L	1,463 L/m <sup>2</sup>

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

## II.5 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES

Se obtuvieron muestras representativas de las aguas residuales que se descargan por proceso. Debido a la gran variedad de productos manufacturados y a la gran diversidad de productos químicos empleados en estos procesos, se recolectaron las muestras de acuerdo a los tipos anteriormente mencionados. Las tablas II.4, II.5, II.6 y II.7 presentan las características de las aguas residuales colectadas en las diferentes líneas de producción. La tabla II.8 presenta un promedio de las principales características en base a las muestras generales. En la tabla II.9 se presenta el índice de consumo de agua en escala nacional. No se consideró lo correspondiente a la fabricación de chapas, candados, llaves y productos similares, debido a que el valor de la producción que se reporta para esta actividad está influenciada más por el valor del producto mismo que por el correspondiente al recubrimiento propiamente dicho. Con estas bases se obtiene la demanda de agua que el sector hace a nivel nacional. Los resultados se presentan en la tabla II.10. Las cinco principales fuentes de agua residuales en las plantas de electrodeposición son:

1. Descargas alcalinas en operaciones de limpieza.
2. Descargas ácidas en operaciones de limpieza.
3. Descargas provenientes de los procesos de catalización y aceleración de reacciones.
4. Descargas en el proceso de electrodeposición y en los post-tratamientos.
5. Descargas de operaciones auxiliares.

**Tabla II.4 Tipo No. 1: Características de las aguas residuales.**

OPERACIÓN	PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN
Desengrasado	Grasas y aceites	56 mg/L
	pH	10
Cobrizado	Cu	56 mg/L
	CN <sup>-</sup>	300 mg/L
	pH	10
Niquelado	Ni	22 mg/L
	pH	5
Cromado	Cr <sup>6+</sup>	200 mg/L
	pH	6



**Tabla II.5 Tipo No. 2: Características de las aguas residuales.**

<b>OPERACIÓN</b>	<b>PARÁMETRO</b>	<b>CONCENTRACIÓN</b>
Desengrasado	Grasas y aceites	4 mg/L
	SST	116 mg/L
	pH	12
	Fe	110 mg/L

**Tabla II.6 Tipo No. 3: Características de las aguas residuales.**

<b>OPERACIÓN</b>	<b>PARÁMETRO</b>	<b>CONCENTRACIÓN</b>
Desengrasado	Grasas y aceites	36 mg/L
	pH	10
Latonado y Cobrizado	Cu	93 mg/L
	CN <sup>-</sup>	200 mg/L
	pH	11-13
Niquelado	Ni	49 mg/L
	pH	5
Cromado	Cr <sup>6+</sup>	40 mg/L
	pH	5

**Tabla II.7 Tipo No. 4: Características de las aguas residuales.**

<b>OPERACIÓN</b>	<b>PARÁMETRO</b>	<b>CONCENTRACIÓN</b>
Desengrasado	Grasas y aceites	92 mg/L
	pH	10
Anodizado	Fe	56 mg/L
	Pb	12 mg/L

**Tabla II.8 Características promedio de la descarga de agua residual en la industria de acabado de metales.**

PARÁMETROS	CONCENTRACIÓN
Sólidos Sedimentables	En el 100% de las industrias no hubo sedimentación
Grasas y aceites	En las descargas generales no existe problema con el límite señalado por las normas, pero si puede existir en la descarga de operaciones parciales (desengrasados)
Materia Flotante	No se encontró ningún caso
Temperatura	22°C
pH	6.5 – 9
SST	312 mg/L
Zn	40 mg/L
Ni	65 mg/L
Cr	100 mg/L
CN	100 mg/L
Cu	35 mg/L
Fe	9 mg/L
Pb	5 mg/L

**Tabla II.9 Índice de consumo de agua en escala nacional.**

OPERACIÓN	ÁREA RECUBIERTA	VOLUMEN DE AGUA DEMANDADA	ÍNDICE DE CONSUMO
Cromado	60 m <sup>2</sup>	80,000 L/día	1,334 L/m <sup>2</sup>
Galvanizado	16 m <sup>2</sup>	20,000 L/día	1,250 L/m <sup>2</sup>
Anodizado	51 m <sup>2</sup>	74,600 L/día	1,463 L/m <sup>2</sup>

**Tabla II.10 Demanda de agua en la industria de acabados metálicos por estado.**

ESTADO	NÚMERO DE INDUSTRIAS	PRODUCCIÓN DE RECUBRIMIENTO	DEMANDA DE AGUA
Baja California	8	35,586	48,006
Coahuila	3	783	1,056
Distrito Federal	176	263,429	488,917
Jalisco	20	52,674	71,057
México	14	128,863	173,836
Nuevo León	20	940,829	1,269,178
Puebla	4	946	1,276
Veracruz	6	57,037	76,943
Guanajuato e Hidalgo	3	920	1,241
Morelia y Yucatán	3	269	353
Nayarit y Tampico	3	35,554	47,967
Sinaloa y Sonora	4	2,046	2,750
<b>TOTAL</b>	<b>264</b>	<b>1,617,936</b>	<b>2,182,595</b>

### **III EL CROMO**

#### **III.1 HISTORIA**

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

Fourcroy y Haüy en 1805 sugirieron el nombre de cromo para el elemento (del griego *chroma* color), debido a sus múltiples compuestos coloridos. Unos años después del descubrimiento del cromo, se desarrollaron los procesos comerciales de manufactura de cromatos (tostación de la cromita con cal y sosa comercial). En 1816 Andreas Kurtz, discípulo de Vauquelin, comenzó la manufactura de dicromato de potasio y verde cromo. En 1820 se empezaron a producir tinturas cáusticas o mordientes con compuestos de cromo. El curtido con cromo fue inventado por Friedrich Knopp en 1858 y fue comercializado en 1884 por Augustus Schultz. En 1879 comenzó el uso de la cromita ( $FeOCr_2O_3$ ), como refractario. Su uso en metalurgia comenzó a tener importancia alrededor de 1910. El recubrimiento con cromo en la forma moderna data de 1926.

El uso creciente del cromo debido a los avances tecnológicos dentro de las últimas décadas ha hecho que este elemento sea de considerable importancia. Se sabe ahora que el cromo es un elemento esencial en el hombre. La primera evidencia firme fue obtenida por Mertz y Schwarz en 1955.

#### **III.2 ABUNDANCIA**

El cromo constituye aproximadamente el 0.037% de las rocas ígneas de la corteza terrestre. El mineral más importante del cromo es la cromita, un mineral del grupo de las espínelas. En estado puro la cromita tiene la fórmula  $Fe(CrO_2)_2$ , y contiene 68% de óxido crómico,  $Cr_2O_3$  y 32% de óxido ferroso,  $FeO$ . El cromo existe en menores cantidades en muchos minerales en los cuales como  $Cr^{3+}$  reemplaza al  $Fe^{3+}$  o al  $Al^{3+}$ . Producción mundial (1985) es de 9,935,000 Ton/año.

### III.3 DENOMINACIONES

Al cromo se le conoce por las siguientes denominaciones:

No. CAS	7440-47-3
Nombre registrado	Cromo
Nombre químico	Cromo
Sinónimos, nombres comerciales	Cromo
Nombre químico (alemán)	Chrom
Nombre químico (francés)	Crome
Nombre químico (inglés)	Chromium

### III.4 PROPIEDADES FÍSICAS

Las principales propiedades físicas del cromo son:

<i>Símbolo químico</i>	Cr
<i>Aspecto general</i>	Metal gris plateado, tenaz y maleable
<i>Isótopos</i>	50(4.31%); 52(83.76%); 53(9.55%); 54(2.38%).
<i>Peso atómico</i>	51.996 g
<i>Número atómico</i>	24
<i>Estructura cristalina a 20°C</i>	Cúbico centrado en el cuerpo
<i>Densidad a 20°C</i>	7.19 g/cm <sup>3</sup>
<i>Punto de fusión</i>	1857°C
<i>Punto de ebullición</i>	2672°C
<i>Calor de fusión</i>	3.2 – 3.5 kcal/mol
<i>Calor latente de vaporización</i>	76.635 kcal/mol
<i>Calor específico a 25°C</i>	5.55 cal/mol
<i>Presión de vapor a 844°C</i>	10 <sup>-6</sup> Pa
<i>Solubilidad</i>	Soluble en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y HCl diluidos

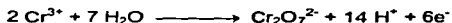
### III.5 PROPIEDADES QUÍMICAS

El cromo, con número atómico 24 pertenece al grupo VI del sistema periódico y al subgrupo que contiene al molibdeno y al wolframio. Su configuración electrónica,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ , hace que en sus compuestos, el cromo puede utilizar cualquier número de sus seis electrones, y por consiguiente puede presentar cualquier estado de oxidación de 0 A 6 aunque en realidad los estados más conocidos son 2, 3 y 6.

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

El estado de oxidación (III), es la forma más estable del Cr (en solución acuosa). Con este estado actúa en las sales crómicas violetas o verdes, en forma de cationes complejos o al menos hidratados,

En el estado de oxidación (VI), el cromo tiene aplicación industrial, como consecuencia de sus propiedades oxidantes y su habilidad para formar sales solubles fuertemente coloreadas. En este estado, entra en el óxido de cromo hexavalente  $CrO_3$ , en el anión cromato  $CrO_4^{2-}$ , en el anión dicromato  $Cr_2O_7^{2-}$  o en otros más complicados como los policromatos  $Cr_3O_{10}^{2-}$ ,  $Cr_4O_{13}^{2-}$  y  $Cr_2O_{12}^{2-}$ , en los halogenuros de cromilo (como por ejemplo  $CrO_2Cl_2$ ), siendo aquellos aniones estables solo en solución ácida como lo prueba la reacción:

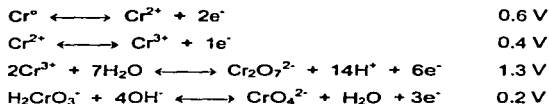


cuyo potencial de oxidación es de 1.36 V.

**Comportamiento Químico.-** El cromo no se oxida por el aire húmedo y aún calentándolo se oxida muy poco. En atmósfera de  $CO_2$  se oxida y se convierte en óxido crómico ( $Cr_2O_3$ ) y en atmósfera de HCl forma cloruro cromoso ( $CrCl$ ). El cromo se combina directamente con nitrógeno, carbono, silicio y boro. Reacciona fácilmente con los ácidos diluidos generando hidrógeno y formando soluciones azules de sales cromosas, que al absorber del aire, se convierten en soluciones verdes crómicas.

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

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



Esto indica que el ión cromato en solución ácida es un oxidante potente. En el equilibrio  $\text{Cr}^0 + 2\text{Cr}^{3+} \longrightarrow 3\text{Cr}^{2+}$ , la formación del ión cromoso es facilitada por razón de que este ión es un reductor tan potente que rápidamente se oxida y pasa al estado crómico hasta por agentes oxidantes débiles.

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



Los compuestos crómicos son muy parecidos a los correspondientes compuestos de aluminio. El hidróxido crómico,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , o mejor aún el óxido crómico hidratado,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , es anfótero. Este es precipitado por el hidróxido de amonio y se disuelve en exceso de hidróxido alcalino con formación de cromito, pero el hidróxido del óxido hidratado se precipita por ebullición. Los cromitos se forman fácilmente fundiendo óxido crómico con óxido de otro metal. Los iones crómicos forman muchos complejos por coordinación en que el cromo tiene número de coordinación de 6, particularmente con amoníaco, como el  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ , con agua, haluros, cianuros y tiocianatos. De igual manera que los demás miembros del grupo VI del sistema periódico, el cromo forma

isopolíacidos y sus sales (policromatos). Son bien conocidas las sales  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $K_2Cr_3O_{10}$  y  $K_2Cr_4O_{13}$ , derivadas del trióxido de cromo,  $CrO_3$ . Los monocromatos y dicromatos son de suma importancia técnica, pues se usan como pigmentos, inhibidores de corrosión, oxidantes, en tenería, tintorería, etc. El ión mono cromato existe en solución ácida. El equilibrio entre los dos iones se expresa mediante la siguiente reacción:



Los compuestos cromílicos contienen el grupo  $CrO_2$ , como el cloruro de cromilo  $CrO_2Cl_2$ , que es considerado como  $CrO_3$ , en que el cloro ha sustituido parcialmente al oxígeno. También se conocen clorocromatos, como  $KCrO_3Cl$ . Se forman peroxicromatos (percromatos) mediante la reacción del peróxido de hidrógeno con cromatos. Los ácidos correspondientes son muy inestables, pero forman sales con los metales alcalinos, con el amonio y con bases orgánicas como la piridina.

### III.6 DISTRIBUCIÓN DEL CROMO EN EL AMBIENTE

El cromo elemental no es encontrado en la naturaleza. El único mineral de cromo de importancia comercial es la cromita, el cual rara vez se encuentra en forma pura. El  $FeO$  en la cromita es a menudo reemplazado por  $MgO$ . La tabla III.1 muestra las concentraciones típicas del cromo en las rocas y otros materiales.

### III.7 USOS INDUSTRIALES DEL CROMO

La contaminación del aire por cromo y sus compuestos proviene primordialmente de su uso industrial y como producto. La industria metalúrgica usa minerales que contienen al menos 50% de óxido crómico para ferrocromo, el cual es usado primordialmente en acero inoxidable y aleaciones. El cromo usado en la industria metalúrgica es principalmente trivalente o metálico. La cromita de grado metálico se convierte usualmente en alguno de los varios tipos de ferrocromo o cromometales, que son aleaciones con hierro u otros metales (usualmente níquel y cobalto). De estas aleaciones son producidas una gran variedad de aceros de gran utilidad. Arriba del 60% del cromo que emplea la industria metalúrgica se destina para elaborar acero inoxidable. El resto es usado en aceros austeros, aceros de alta velocidad, aceros de

alta temperatura y otras aleaciones ferrosas y no ferrosas. La práctica corriente de la manufactura de ferrocromo usa 75% del mineral de más alta calidad, el cual se obtiene principalmente de Rusia, Turquía y Zimbabwe.

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

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

**Tabla III.1. Abundancia del cromo en varios materiales.**

MATERIAL	INTERVALO (ppm)	PROMEDIO (ppm)
Corteza continental	80-200	125
Rocas ígneas	1,000-3,400	1,800
Rocas basálticas	40-600	220
Rocas graníticas	2-90	20
Pizarras y arcillas	30-590	120
Piedras calizas	-	20
Arenas	-	35
Suelos	10-150	40
Fosforitas	30-3,000	300
Carbones	10-1,000	20
Petróleo	-	0.3
Agua de mar	0.00004-0.00005	-
Plantas marinas	-	1
Animales marinos	0.2-1	-
Plantas terrestres	-	0.2
Insectos	Trazas	-
Mamíferos	-	0.3
Agua dulce	0.0001-0.08	0.00018



### **III.8 EFECTOS DE LOS COMPUESTOS DE CROMO SOBRE LA SALUD**

El Cromo como metal es biológicamente inerte y no produce efectos tóxicos o peligrosos en el hombre o en los animales de laboratorio. Los compuestos de cromo en su estado trivalente no tienen toxicidad establecida. Se ha sugerido que la forma trivalente que resulta de la reducción de la forma hexavalente puede formar complejos con las proteínas y así iniciar una sensibilización. Algunos investigadores creen que toda la gente sensible al cromo hexavalente son también sensibles a la forma trivalente. Cuando los compuestos de cromo trivalente son ingeridos oralmente, no dan efectos sistemáticos o locales y son pobremente absorbidos. No se conocen efectos específicos que resulten de su inhalación.

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

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

#### **III.8.1 Toxicidad**

A continuación se presenta la toxicidad de los compuestos del cromo en los diferentes seres vivos:

- Seres humanos:

0.5-1 g oral = letal (cromato de potasio)  
LD<sub>50</sub> = 6-8 g oral (dicromato de sodio)

- Mamíferos:
  - *Ratas* LD<sub>50</sub> = 1800 mg/Kg oral (cloruro de cromo (III))
  - *Peces de agua dulce* LD<sub>50</sub> = 3250 mg/Kg oral (nitrato de cromo (III))
- Organismos acuáticos:
  - *Peces de mar* LC<sub>50</sub> = 250-400 mg/L (Cr<sup>+6</sup>)
  - *Daphnia (pulgas acuáticas)* LC<sub>50</sub> = 170-400 mg/L (Cr<sup>+6</sup>)
  - *Algas* LC<sub>50</sub> = 0.05 mg/L (Cr<sup>+6</sup>)
  - *Truchas de arroyo y arco iris* LC<sub>50</sub> = 0.032-6.4 mg/L (Cr<sup>+6</sup>)
  - *Peces sin especificar* LC<sub>50</sub> = 0.20-0.35 mg/L (Cr<sup>+6</sup>)
  - LD<sub>50</sub> = 60-728 mg/L (Cr<sup>+6</sup>)

LD<sub>50</sub> es la dosis letal que se suministra a una determinada población con la cual el 50% de esta fallece.

LC<sub>50</sub> es la concentración letal que se suministra al medio ambiente de una determinada población con la cual el 50% de esta fallece.

### III.8.2 Ulceración y Perforación del Septum Nasal

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

Las propiedades ulcerativas del cromo hexavalente han sido descritas desde 1827. Desde entonces se han reportado gran cantidad de casos de lesiones y perforaciones del septum nasal. El servicio de Salud Pública de los E.U.A. condujo un estudio sobre la salud de 897 trabajadores en siete plantas productoras de cromatos a principios de 1950. En la tabla III.2 se muestran los resultados.

Tabla III.2 Perforación del septum nasal en los trabajadores de cromatos.

TIEMPO DE TRABAJO	TRABAJADORES		
	TOTAL	CON PERFORACIÓN	
		NÚMERO	%
Menos de 6 meses	41	1	2.4
De 6 meses a 3 años	117	46	39.3
De 3 a 10 años	370	205	55.4
10 años o más	369	257	69.6
<b>TOTAL</b>	<b>897</b>	<b>509</b>	<b>56.7</b>

Con respecto a la concentración máxima permisible de cromo hexavalente en el aire, se reporta en experimento donde participaron diez personas aparentemente normales, expuestas a aerosoles de cromo hexavalente con concentraciones de 0.0015 a 0.04 mg/m<sup>3</sup>. En exposiciones por periodos cortos de aire con cromo hexavalente de 0.01 a 0.024 mg/m<sup>3</sup> se presenta una aguda irritación en la nariz. La persona más sensible respondió a una concentración de 0.0025 a 0.004 mg/m<sup>3</sup>, como se muestra en la tabla III.3, no se sabe si esta fue una reacción al cromo o a la acidez del aerosol.

**Tabla III.3 Umbral del efecto de irritación por aerosol de cromo.**

NÚMERO DE ESTUDIOS	CONCENTRACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE	
	MÍNIMO PERCEPTIBLE (mg/m <sup>3</sup> )	MÁXIMO NO PERCEPTIBLE (mg/m <sup>3</sup> )
2	0.0040	0.0030
5	0.0030	0.0025
3	0.0025	0.0015

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

### **III.8.3 Cáncer Respiratorio**

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

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

En 1956 Bidstrup y Case reportaron los resultados de un estudio sobre la mortalidad entre los trabajadores de tres plantas productoras de cromatos en Gran Bretaña. Se encontraron 12 muertes por cáncer en el pulmón comparadas con 3.3 esperadas en base a la experiencia con una sección comparable de la población total. Los resultados se muestran en la tabla III.4.

**Tabla III.4 Muertes observadas y esperadas entre 723 trabajadores de tres plantas.**

CAUSA DE LA MUERTE	NÚMERO DE MUERTES	
	OBSERVADAS	ESPERADAS
Cáncer en el pulmón	12	3.3
Cáncer en otros sitios	9	7.9
Otras causas	38	36.3
Total (todas las causas)	59	47.5

Taylor realizó un estudio a trabajadores de tres plantas de cromatos en un período de 24 años usando registros de Seguros de Incapacidad de la Administración de Seguridad de los E.U. A. Los resultados se muestran en la tabla III.5.

**Tabla III.5 Muertes observadas y esperadas entre los trabajadores con 14 a 46 años de edad.**

CAUSA DE MUERTE	NÚMERO DE MUERTES	
	OBSERVADAS	ESPERADAS
Tuberculosis	9	8.0
Todo tipo de cáncer	103	32.2
Cáncer respiratorio	71	8.3
Otros tipos de cáncer	32	23.8
Enfermedades cardiovasculares	89	99.4
Otras enfermedades respiratorias	19	7.8
Otras causas	38	61.5
Total (todas las causas)	258	209.1

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

Laskin Kushner y Drew sugieren que los compuestos de cromo de la tabla III.6 son los prominentes para la investigación de las propiedades carcinogénicas.

**Tabla III.6 Valencia y solubilidad de compuestos de Cromo seleccionados.**

MATERIAL	FORMULA	VALENCIA	SOLUBILIDAD
Cromatos		6	Soluble en agua
Complejo de cromato-cromita	$CrO_4Cr_2O_4$	3, 6	Insoluble en agua y soluble en ácido
Óxido Crómico	$Cr_2O_3$	3	Insoluble en ácido
Cromato del calcio	$CaCrO_4$	6	Moderadamente soluble en agua y en alcohol
Cromato crómico	$Cr_2(CrO_4)_3 (Cr_2O_3)$ y $(CrO_3)$	3, 6	Soluble en agua; forma coloides
Óxido crómico	$Cr_2O_3$	3	Insoluble en agua y en ácido
Trióxido crómico	$CrO_3$	6	Soluble en agua, alcohol, éter y ácido

#### **III.8.4 Efectos sobre la Piel**

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

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

Así, las reacciones del cromo sobre la piel pueden ser clasificadas en las siguientes categorías dermatológicas: reacciones corrosivas incluyendo úlceras y deformaciones (cicatrices), y reacciones de sensibilización, incluyendo dermatitis de contacto eczematosa (alergia). Las úlceras por cromo y sus cicatrices están distribuidas como sigue: manos, 46.3%; codos, 19.5%; tobillos y pies, 10.1%; piernas, 6.0%; glúteos, 4.1%; rodillas, 3.6%; muslos, 3.3%; abdomen, 3.0%; cara, 1.9%; cuello, 1.6% y pecho, 0.6%.

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

## **IV NORMATIVIDAD**

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

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

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

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

### **IV.1 NORMAS PARA EL CONTENIDO DE CROMO EN EL AGUA**

#### ***IV.1.1 Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996***

El Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, en sesión de fecha 30 de octubre de 1996, aprobó la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Esta norma fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el día 6 de enero de 1997.

En la tabla IV.1 se muestran los valores máximos permisibles de cromo, de acuerdo a la norma.

**Tabla IV.1. Límites máximos permisibles de Cromo (mg/L) establecidos en la NOM-001-ECOL-1996.**

ORIGEN		PROMEDIO MENSUAL	PROMEDIO DIARIO
RIOS	USO RIEGO AGRICOLA (A)	1.0	1.5
	USO PUBLICO URBANO (B)	0.5	1.0
	PROTECCION DE VIDA ACUATICA (C)	0.5	1.0
EMBALSE NATURALES Y ARTIFICIALES	USO RIEGO AGRICOLA (B)	1.0	1.5
	USO PUBLICO URBANO (C)	0.5	1.0
	EXPLOTACION PESQUERA, NAVEGACION Y OTROS USOS (A)	0.5	1.0
AGUAS COSTERAS	RECREACION (B)	1.0	1.5
	ESTUARIOS (B)	0.5	1.0

(A), (B) y (C): Tipo de cuerpo receptor según la Ley Federal de Derechos.

#### **IV.1.2 Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1997**

El Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, en sesión de fecha 9 de diciembre de 1997, aprobó la Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal esta norma fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el día 3 de junio de 1998.

A continuación se muestran los límites máximos permisibles de Cromo hexavalente establecidos en la NOM-002-ECOL-1997:

Promedio Mensual	0.5 mg/L
Promedio Diario	0.75 mg/L
Instantáneo	1.0 mg/L

#### **IV.1.3 Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997**

El Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, en sesión de fecha 22 de abril de 1998, aprobó la Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público. Esta norma fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el día 21 de septiembre de 1998.

A continuación se muestran los límites máximos permisibles de Cromo hexavalente establecidos en la NOM-003-ECOL-1997:

Promedio Mensual	1.0 mg/L
Promedio Diario	1.5 mg/L

#### **IV.2 SANCIONES POR INCUMPLIMIENTO DE LA NORMATIVIDAD**

Del capítulo XIV sobre el derecho por uso o aprovechamiento de bienes del dominio público de la nación como cuerpos receptores de las descargas de aguas residuales de la Ley Federal de Derechos en Materia de Agua, para el cálculo del monto del derecho a pagar por rebasar el límite máximo permisible en Cr, se tomaron en cuenta los siguientes artículos:

De acuerdo al Art. 276 en términos de lo dispuesto en esta Ley, todas las personas físicas y morales están obligados a pagar el derecho para que descarguen en forma permanente, intermitente o fortuita aguas residuales en ríos cuencas, cauces, vasos, aguas marinas y demás depósitos o corrientes de agua, así como en los suelos o las infiltran en terrenos que sean bienes nacionales o que puedan contaminar el subsuelo o los acuíferos.

Según el Art. 278 se causará el derecho de acuerdo con el tipo del cuerpo receptor en donde se realice la descarga, conforme al volumen de agua descargada y los contaminantes vertidos, en lo que rebasen los límites máximos permisibles establecidos por las Normas Oficiales Mexicanas anteriormente mencionadas, por lo que los responsables de las descargas de aguas residuales no deberán exceder estos los límites.



En el Art. 278-A los cuerpos de propiedad nacional, receptores de las descargas de agua residuales se clasifican de la siguiente forma:

**Tipo A:** Ríos con uso en riego agrícola, acuíferos.  
Aguas costeras con exploración pesquera, navegación y otros usos.  
Suelo con uso en riego agrícola.

**Tipo B:** Ríos con uso público urbano, acuíferos.  
Embalses naturales y artificiales con uso en riego agrícola.  
Aguas costeras con uso en recreación.  
Estuarios.  
Humedales naturales

**Tipo C:** Ríos con uso de protección acuática.  
Embalses naturales y artificiales con uso público urbano, acuíferos

De acuerdo al Art. 278-C para calcular el monto del derecho a pagar por cada tipo de contaminante que rebase los límites máximos permisibles, se considerará el volumen de aguas residuales descargadas por trimestre y la carga de los contaminantes respectivos, de la siguiente forma:

Concentración trimestral de Cr = 1.5 mg/L

Volumen de la descarga = 9,000 m<sup>3</sup>

Límite máximo permisible de Cr = 1.0 mg/L

1. Multiplicar la concentración de Cr expresado en mg/L por el factor 0.001 para convertirla en kg/m<sup>3</sup>. Este resultado a su vez se multiplica por el volumen de aguas residuales en m<sup>3</sup> descargados en el trimestre correspondiente, obteniéndose así, la carga de Cr en kg por trimestre descargados al cuerpo receptor.

$$(1.5 \text{ mg/L}) (0.001) = (0.0015 \text{ kg/m}^3) (9000 \text{ m}^3) = 13.5 \text{ kg de Cr}$$

2. A la concentración de Cr se le restará el límite máximo permisible respectivo, cuyo resultado deberá dividirse entre el mismo límite máximo permisible, obteniéndose así el índice de incumplimiento:

$$i = \frac{1.5 - 1.0}{1.0} = 0.5 \text{ Índice de incumplimiento}$$

3. Con el índice de incumplimiento se selecciona el rango que le corresponde de la tabla III del Art. 278-C, Fracc. III y se procederá a identificar la cuota en pesos por kilogramo de Cr:

para  $0.4 \leq i \leq 0.5$ , la cuota es de \$ 84.27 por kg de Cr

4. Se multiplican los kg de Cr por trimestre por la cuota en pesos por kg de Cr, obteniéndose así el monto del derecho a pagar:

$$(13.5 \text{ kg de Cr}) (84.27 \text{ \$/kg de Cr}) = \$ 1,137.65$$

Por lo tanto, para este caso el pago por rebasar con 0.5 mg/L el límite máximo permisible establecido por la NOM-002-ECOL-1997 para el trimestre correspondiente es:

Un mil ciento treinta y siete pesos 65/100 M.N \$1,137.65

## **V MÉTODOS DE MEDICIÓN DEL CROMO**

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

### **V.1 MUESTREO**

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

Los polvos y vapores de los compuestos de cromo pueden ser colectados por algún método apropiado para otros polvos y vapores. Estos métodos que se usan comúnmente, son los separadores de impacto, precipitadores electrostáticos y filtros. Las nieblas de ácido crómico pueden ser recolectadas en un separador de impacto usando agua o una solución cáustica.

El cuidado y la uniformidad son muy importantes en la recolección y preparación de las muestras. Las razones posibles del desacuerdo entre las concentraciones de cromo reportadas en la literatura, son el uso de muestras que no son uniformes ni representativas, la contaminación en la preparación de la muestra, pérdida o daño de la muestra en su preparación debido a métodos impropios de calcinación y falta de corrección de matriz o efectos de interferencia.

## V.2 SENSIBILIDAD ANALÍTICA

Los **métodos colorimétricos** involucran la formación de complejos coloridos con reactivos como la difenilcarbazida. El complejo de difenilcarbazida puede ser usado para detectar hasta 3.5 nanogramos ( $1\text{ng}=1\times 10^{-9}\text{g}$ ) de cromo. La desviación estándar relativa del método es aproximadamente del 3%. El método está sujeto a interferencias por otros iones, los cuales pueden ocasionar algunas de las discrepancias entre las concentraciones de cromo reportadas en la literatura.

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

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

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

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

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

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

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

Debido a que el cromo hexavalente es más tóxico que la forma trivalente, es importante determinar la concentración de cromo hexavalente, además de la concentración total de cromo. Esto es posible con todos los métodos que requieren oxidación al estado más alto para la extracción por solventes o por la formación de un complejo colorido.

### **V.4 PRECISIÓN**

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

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

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

## **V.5 MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECÍFICOS**

### ***V.5.1 Método de la Difenilcarbazida***

Las soluciones ácidas de cromatos reaccionan con la difenilcarbazida para producir una solución violeta, con una absorción máxima a una longitud de onda de 540 nanómetros (nm). Esta reacción colorida es muy sensible a pequeñas concentraciones de cromo (0.02-0.05 µg/mL), y puede ser detectada hasta en una ppm.

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

En éste método se somete la muestra a fusión alcalina usando entre 2.5 y 5 g de carbonato de sodio por 0.25 a 0.5 g de una muestra que contenga de 1 a 500 g de cromo. La mezcla se disuelve en unos cuantos mililitros de agua caliente y se pone a ebullición añadiéndole unas gotas de alcohol etílico para reducir los iones  $MnO_4^-$ . Después, se filtra la solución y se le añade ácido sulfúrico para neutralizar los iones carbonato. La acidez de la solución resultante se ajusta a 0.2 N, y se agregan de 1 a 2 mL de difenilcarbazida. Después de 10 o 15 minutos se mide la absorción a una longitud de onda de 540 nm.

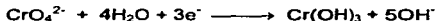
Si el vanadio está presente en cantidades excesivas, se extrae con oxina. La solución inicial se ajusta a un pH de 4.4 con  $H_2SO_4$ , con naranja de metilo como indicador. Se le añaden 0.1 mL de una solución de oxina al 2.5% en ácido acético 2 N, y la solución se extrae 3 veces con 3 mL de cloroformo. Después de la evaporación, la fase acuosa se libera del cloroformo y se filtra. Se añade ácido sulfúrico para hacer la solución 0.2 N y se añade un mililitro de difenilcarbazida.

Si se sospecha de la reducción de cromatos, se añaden 5 gotas de  $HNO_3$  y 1 mL de persulfato de amonio al 2.5% a la muestra en solución, la cual se hierve unos minutos y

se enfría antes de agregarle la difenilcarbazida. Este método se aplica a todos los medios tales como suelos, rocas, minerales, y productos vegetales y animales.

#### **V.5.2 Técnicas Polarográficas**

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



Esta es la reacción polarográfica más característica del cromo y es la base de la determinación de éste en aleaciones metálicas, minerales, suelos y agua. Es sensible a sistemas con pocos mg/mL.

Se disuelve una muestra de suelo de 0.5 a 1 g después de su fusión alcalina con peróxido de sodio en suficiente ácido clorhídrico para producir una solución de hidróxido de sodio entre 1 y 2 N. El polarograma se registra entonces entre  $-0.5$  y  $-1.2$  V. Para aguas negras y residuos industriales con una concentración de cromo inicial arriba de 5 ppm, se agita la muestra para obtener una suspensión homogénea de sólidos. Se toma una muestra con un matraz aforado. La muestra se acidula con 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y se evaporan entre 15 y 20 mL de la muestra en un plato para evaporación. La solución se transfiere, con todo y sólidos remanentes en el plato, a 125 mL de ácido perclórico al 60%. La mezcla se evapora suavemente sobre un plato caliente hasta la aparición de humos densos de ácido perclórico, continuando otros 4 o 5 minutos para asegurar la completa oxidación del cromo. Se enfría un poco, se agregan 50 mL de agua y la mezcla se hierve para expeler el cloro. La mezcla se enfría y se transfiere a un matraz aforado de 100 mL. Si el plomo se encuentra presente, se añaden 10 mL de sulfato de sodio al 10% para precipitar el plomo como sulfato de plomo y entonces se afora con agua. Se transfiere una alícuota de 25 mL a un matraz Erlenmeyer de 125 mL. Se agrega una gota de fenoftaleína y la muestra se neutraliza con NaOH 2 M. Después de añadir 50 mL de NaOH 2 M en exceso, la muestra se calienta hasta ebullición, se enfría y se transfiere a un matraz aforado de 100 mL y se

afora con agua. Se pasa  $N_2$  a través de la muestra por 10 minutos y entonces se mide la corriente eléctrica a  $-0.60$  y  $-1.10$  V contra un electrodo de calomel saturado.

#### ***V.5.3 Análisis por Activación Neutrónica***

El análisis por activación neutrónica se ha usado para determinar el cromo en muestras de aire, aleaciones y muestras biológicas. Una ventaja de la activación neutrónica es que permite analizar sin destruir la muestra en muchos casos. Se toma una muestra de aire de un filtro y se encierra en cuarzo o en un tubo de polietileno sellado con calor y se irradia de 2 a 5 horas con un flujo de  $1.5$  neutrones/cm<sup>2</sup>s. Después de 20 o 30 días se contabiliza la muestra para 4000 g. El límite de detección es de  $0.02$  mg. Este límite podría mejorarse con una irradiación más larga y un flujo más alto.

#### ***V.5.4 Cromatografía Gas-Líquido***

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

#### ***V.5.5 Espectrofotometría de Absorción Atómica***

Este método parece ser satisfactorio para trabajos de rutina en términos de precisión y economía. La mayoría de las muestras requieren ser reducidas a cenizas y oxidadas. En muchos casos es posible analizar el cromo sin extracción en un disolvente orgánico. El límite de detección va de  $0.01$  a  $0.02$  mg/L. Continuamente ocurren nuevos descubrimientos en espectrofotometría de absorción atómica, incluyendo progresos en diseño y nuevos accesorios para aumentar la sensibilidad y reducir interferencias. Entre éstos se encuentra el corrector de fondo de deuterio para reducir interferencias de dispersión de luz en la flama debida a la presencia de cationes extraños tales como el sodio y el potasio, así como el atomizador de grafito caliente para absorción atómica. Este último tiene un gran potencial de uso, especialmente para el análisis de cromo.



## **VI CONTAMINACIÓN POR CROMO**

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

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

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

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

En forma particular podemos mencionar como fuentes contaminantes por compuestos de cromo a las siguientes industrias: metalúrgica, productora de materiales refractarios, productora de cromatos, de curtido de pieles, de preparación de superficies metálicas, de pigmentos, y todas aquellas industrias que emplean los compuestos de cromo para otros usos como por ejemplo: preservar madera, como inhibidores de la corrosión, etc.

### **VI.1 EL CROMO EN EL AGUA**

#### ***VI.1.1 Fuentes Emisoras (Contaminantes)***

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

Frecuentemente, la mayor fuente del cromo contaminante es el ácido crómico usado en las operaciones de recubrimientos metálicos. La tabla VI.1 es una recopilación de fuentes típicas y concentraciones de cromatos en aguas residuales.

El cromo en los residuos industriales se encuentra predominantemente en la forma hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ), en los iones cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) y dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). El tratamiento del cromo hexavalente generalmente implica la reducción a la forma trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) antes de la remoción del cromo del agua industrial. Así que el cromo trivalente en las aguas industriales puede deberse a un paso del tratamiento en sí mismo, que es la reducción química del cromo hexavalente. Las industrias que emplean cromo trivalente en forma directa en sus procesos de manufactura, incluyen a la industria del vidrio, cerámica, fotografía y textil.

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

**Tabla VI.1. Fuentes y concentraciones típicas de  $\text{Cr}^{6+}$  en aguas residuales (mg/L).**

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

### **VI.1.2 Principios del Tratamiento del Cromo en el Agua**

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

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

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

La fem obtenida para un sistema dado no tiene especificación, es decir, no indica la presencia ni la ausencia de un ión particular. Lo que la medida indica es la relación de actividad de las especies oxidantes presentes a la de las especies reductoras presentes. El electrodo de pH es un ejemplo de una medida que especifica la actividad de un ión particular, esto es, el hidrógeno ionizado. El electrodo de POR, junto con un electrodo de referencia desarrollan una fem dada por la Ecuación de Nerst:

$$E_{\text{medido}} = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

Donde:  $E^{\circ}$  una constante que depende del electrodo de referencia escogido y el potencial de reacción de media celda que esté siendo considerado,  
 $n$  número de electrones en la reacción de óxido-reducción,

$a_{\text{Red}}$  actividades de las especies reducidas, y

$a_{\text{Ox}}$  actividades de las especies oxidadas.

### **VI.1.3 Reducción del Cromo Hexavalente**

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



Tiene un potencial de reducción de 1.33 V con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. El tiempo de conversión de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  depende del pH, como se ilustra en la figura VI.1. La mayor parte de la reducción se realiza a niveles de pH menores de 3.0, manteniendo el tiempo de reacción arriba de 30 minutos, sin embargo, si hay capacidad disponible, operando a niveles de pH mayores se puede reducir el consumo de reactivos ácidos.

El cromo en el agua residual se encuentra generalmente en la forma de ácido crómico, cromato o dicromato. La reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  se ilustra en la tabla VI.2, usando sulfato ferroso, metabisulfito de sodio y bióxido de azufre. La precipitación de la forma  $\text{Cr}^{3+}$  también se muestra, usando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

De los tres reactivos de la Tabla VI.2, el bióxido de azufre tiene ventajas económicas y de manejo. Los primeros dos reactivos requieren del auxilio de ácido para mantener el pH a un nivel adecuado y lograr un tiempo de reducción bajo. Si no se usara ácido, se requeriría de un exceso de reactivos para completar la reacción. Para el sulfato ferroso se requiere cerca de un exceso del 250% y para el metabisulfito de sodio cerca del 75%. El ácido sulfuroso formado cuando el bióxido de azufre se hidroliza, normalmente basta para mantener el proceso a un pH bajo, no requiriéndose exceso de ácido. Además el bióxido de azufre es más fácil de manejar y alimentar debido a que se encuentra disponible a granel o en grandes cilindros con equipo estándar para regular su alimentación. El sulfato ferroso y el metabisulfito de sodio son polvos secos que requieren alimentadores y tanques de mezclado.

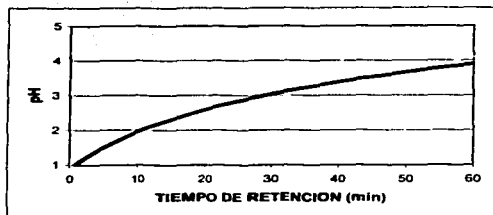


Figura VI.1 Tiempo en función del pH en la conversión de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$

Tabla VI.2 Reacciones de reducción y precipitación del cromo.

AGENTE REDUCTOR	REACCIONES
Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ )	$2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{CaSO}_4$
Metabisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaHSO}_3$ $2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{NaHSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{CaSO}_4$
Bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ )	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ $2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{CaSO}_4$

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

Si la base de referencia es un electrodo estándar de hidrógeno, en lugar de un electrodo industrial, tal como el electrodo Ag-AgCl (1 M KCl), los valores obtenidos deben ser corregidos por aproximadamente  $-235$  mV. La tabla VI.3 presenta valores aproximados de punto final para potencial de óxido-reducción a los niveles de pH indicados.

Cada corriente de agua residual deberá titularse individualmente con el reactivo para establecer el valor correcto del punto de control y verificar el resultado por análisis químico para asegurarse de que el cromo hexavalente se ha reducido al nivel deseado.

**Tabla VI.3 Valores del punto final del POR del cromo para tres agentes reductores.**

REACTIVO	pH	ELECTRODO ESTÁNDAR DE HIDRÓGENO (mV)	ELECTRODO DE REFERENCIA Ag-AgCl (1 M KCl) (mV)
FeSO <sub>4</sub>	2.0	500	265
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.5	380	145
SO <sub>2</sub>	2.9	165	-70

#### **VI.1.4 Control del Potencial de Óxido-Reducción**

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

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

## VII TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DEL CROMO EN EL AGUA

En esta sección se presentarán algunos métodos específicos para el tratamiento del cromo en las descargas de aguas residuales de la industria.

### VII.1 REDUCCIÓN QUÍMICA

Los métodos de reducción del cromo hexavalente varían para cada industria. Los agentes reductores más comunes, como ya se mencionó, son el bióxido de azufre, bisulfito de sodio, metabisulfito o hidrosulfito, y sulfato ferroso. La reducción con  $\text{SO}_2$  es el método más usado por una gran cantidad de industrias dedicadas a los recubrimientos metálicos. El equipo básico para aplicar este método consta de sulfonadores para combinar el bióxido de azufre con agua y tanques agitados para efectuar la reducción. El cromo trivalente se precipita con cal, pero este procedimiento tiene tres deficiencias:

- ⇒ El yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) tiene poca utilidad comercial
- ⇒ La cantidad de cromo trivalente es generalmente poca y está muy contaminada por el yeso para tener algún valor comercial
- ⇒ Otra desventaja de este método es que no se obtiene agua libre para su reuso

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

El proceso consta de tres cámaras de retención, conectadas en serie con 4 mirillas, estas mirillas están a su vez conectadas en serie con el depósito de alimentación y el tanque de retención. Una bomba hace circular el agua residual del depósito de alimentación a través del sistema. El ácido sulfúrico se adiciona por medio de una bomba de inyección proporcional. La primera cámara de retención tiene la suficiente sección transversal y deflectores internos para proporcionar un minuto de retención turbulenta.

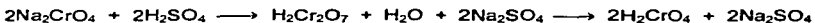
Un detector de pH mide el pH del agua residual luego que pasa a través de la primer mirilla y controla una válvula de tal manera que cuando el pH se encuentra arriba de un valor predeterminado, el fluido se recircula al depósito de alimentación. Si el pH tiene el valor apropiado, el agua residual pasa a través de la línea de proceso por el punto

donde una bomba alimenta el agente reductor. Luego el agua residual continua a través de la segunda cámara de retención, donde permanece y se mezcla por 5 minutos para pasar de ahí a través de la tercer mirilla al detector del potencial de óxido-reducción. Si el potencial de óxido-reducción leído está arriba o abajo del rango apropiado, el agua residual se circula al depósito de alimentación. Si el potencial de óxido-reducción cae dentro del rango, el agua residual continua por la línea de proceso.

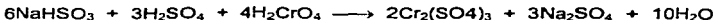
El agua residual pasa a través de la línea de proceso hacia el punto donde se adiciona hidróxido de sodio. El agua residual continúa a través de la tercer cámara de retención donde permanece por un minuto, de ahí pasa a través de la cuarta mirilla del detector de pH y de la cámara primaria hasta al tanque de retención.

Si el pH es menor del valor preestablecido, el agua residual se recircula a un punto anterior al punto donde se adiciona el hidróxido de sodio. Si el agua residual se encuentra dentro de los límites deseados de pH, pasará sin alteración de la cámara primaria al tanque de retención. Los sólidos formados en el tanque de retención sedimentaran en un promedio de 2 horas y de ahí, el agua clara se descarga a través de una celda indicadora de pH y un registrador, el cual indica el pH del agua descargada. Periódicamente se retirarán los lodos del fondo del tanque de retención. Las reacciones químicas que tienen lugar en esta técnica de tratamiento son:

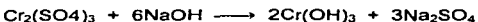
*Primera cámara de retención,*



*Segunda cámara de retención,*



*Tercera cámara de retención,*



## **VII.2 INTERCAMBIO IÓNICO**

En su libro sobre tratamiento de residuos industriales, Ross afirma que el proceso de intercambio iónico puede ser utilizado económicamente para la recuperación del cromo. El intercambio catiónico puede ser aplicado para remover el cromo hexavalente en

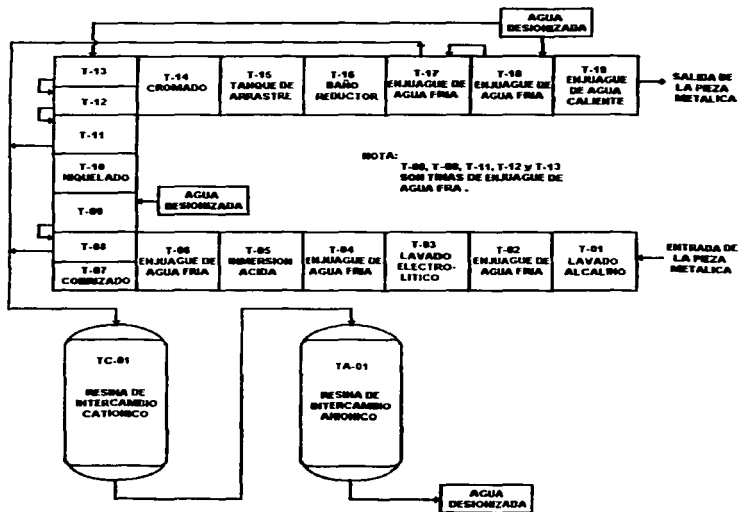


forma de cromato, como generalmente se encuentra en las aguas industriales. Cuando se agota la resina de intercambio aniónico, se regenera (usualmente con hidróxido de sodio), y el cromato de sodio se elimina en la resina. El cromato de sodio puede pasarse a través de una resina de intercambio catiónico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

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

En una línea de cromatos que comprende varios tanques adyacentes generalmente dispuestos en forma de herradura con la pieza viajando en el mismo sentido de las manecillas del reloj conforme se pasa de un tanque al adyacente en el sistema, como se muestra en la figura VII.1. Las piezas se sumergen primero en un baño alcalino para su limpieza y luego se enjuagan en un tanque de agua fría antes de pasarlos dentro del baño de limpieza electrolítico. Las piezas se limpian nuevamente en un tanque de enjuague con agua fría y se les da un baño ligero en el baño ácido antes de lavarse en el tanque de enjuague con agua fría. Las piezas son luego electrorecubiertas con cobre

cuando se sumergen en la solución del tanque de cobrizado. Esta solución contiene generalmente  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ , KCN y KOH.



**Figura VII.1 Diagrama del proceso para la recuperación de cromo en la industria de recubrimiento de metales.**

Después de retirar las piezas del tanque de cobrizado se lavan en dos tanques de enjuague con agua fría. Después de esto, las piezas se sumergen en una solución recubridora de níquel en el tanque de níquelado, donde se electrodeposita una capa de níquel sobre la de cobre. El baño de níquel contiene típicamente Ni,  $\text{NiCl}_2$ , ácido bórico, formato de sodio, formato de cobalto, formaldehído y abrillantadores.

Después que han sido recubiertas con el espesor deseado de níquel, las piezas se pasan a tres tanques de enjuague con agua fría. Después que las piezas han sido lavadas, se sumergen en una solución de cromado contenida en el tanque de cromado, donde se les electrodeposita una capa de cromo sobre la de níquel. La solución de cromado incluye  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

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

Después de que las piezas salen del tanque de arrastre se sumergen inmediatamente en una solución reductora contenida en el tanque reductor. El agente reductor puede ser por ejemplo,  $\text{NaHSO}_3$  y su función es reducir el cromo hexavalente a cromo trivalente antes de que las piezas sean lavadas. Al salir del tanque reductor las piezas se pasan a un par de tanques de enjuague de agua fría, donde se les elimina la solución que hayan arrastrado. Posteriormente las piezas pueden sumergirse en agua caliente contenida en el tanque de enjuague de agua caliente para reducir el tiempo de secado.

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

La resina de intercambio catiónico de la columna se regenerará pasándole un ácido, por ejemplo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y la resina de intercambio aniónico se regenerará pasándole un

hidróxido tal como NaOH. La solución regeneradora que sale de la columna de intercambio catiónico contendrá  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  a un pH bajo. La solución regeneradora que sale de la columna de intercambio aniónico contendrá NaCN, NaCl, a un pH aproximadamente de 10. Esta última solución puede ser tratada inmediatamente con cloro a un pH elevado, para remover los iones  $\text{CN}^-$  y entonces mezclarla directamente con la solución regeneradora de la resina de intercambio catiónico antes de neutralizar las soluciones.

### **VII.3 RECUPERACIÓN POR EVAPORACIÓN**

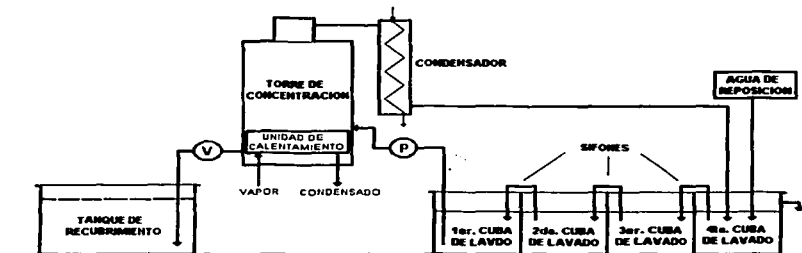
Este proceso consiste en evaporar el agua de enjuague de los recubrimientos metálicos, para eliminar el agua como vapor y concentrar el ácido crómico para su recuperación y reutilización. La recuperación evaporativa puede usarse en casi todos los procesos que utilizan agua de enjuague, con excepción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

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

En este proceso las cubas con agua de lavado están conectadas en serie con el tanque para recubrimientos, como se muestra en la figura VII.2, la cuarta cuba sirve como cuba de enjuague en caliente. Las cubas están conectadas entre sí por medio de sifones y la cuarta cuba mantiene su nivel con el tubo de sobre flujo.

En la primera cuba se encuentra conectado un calentador y la torre de concentración. El calentamiento del líquido a concentrar se efectúa por medio del vapor alimentado a la unidad de calentamiento, además se anexa un condensador al calentador y torre de concentración para condensar el vapor producido por el agua alimentada a la torre. El agua de enfriamiento se pasa a través de un serpentín insertado dentro del

condensador y el agua caliente se alimenta a la cuarta cuba. El agua de la primera cuba se bombea a la torre de calentamiento y concentración, se concentra hasta igualarla con la solución recubridora contenida en el tanque de recubrimiento antes de ser transferida a dicho tanque. El agua de reposición se alimenta periódicamente a la cuarta cuba.



**Figura VII.2 Recuperación de ácido crómico por evaporación**

Supongamos que se realiza una operación de recubrimiento, moviendo la pieza recubierta del tanque de recubrimientos y sumergiéndolo consecutivamente en la serie de cubas con agua de lavado, en una planta de cromados que emplea 10 kg de ácido crómico por 8 horas al día, y que la capacidad de la primera cuba de lavado es de 200 L. La pieza recubierta en el tanque de recubrimiento se lavará consecutivamente en las subsiguientes cubas de lavado y finalmente en la cuarta cuba con agua caliente. Si no se utiliza una unidad de recuperación, aproximadamente el 85% del ácido crómico contenido en el tanque de recubrimiento se va con la pieza recubierta y las concentraciones de ácido crómico en la primera, segunda y tercera cuba cuando termina la operación son aproximadamente 45, 6.5 y 0.6 g/L respectivamente.

Por otro lado, si se utiliza la unidad de recuperación, suponiendo que la capacidad evaporativa del calentador y torre concentradora es de 100 kg/h y que la capacidad de la primera cuba es 200 L al igual que se mantienen las condiciones anteriormente

mencionadas, el contenido de agua de la primera cuba se ve disminuido a la mitad en una hora, pero se repone con agua de lavado de la segunda, tercera y cuarta cuba por medio de los sifones. El agua de lavado en la primera, segunda y tercera cuba se diluye y la concentración se mantiene a 15, 1 y 0.8 g/L respectivamente.

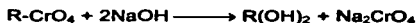
Se puede apreciar que las concentraciones en la segunda y tercera cubas son tan bajas que no se puede lograr una concentración económica en ellas.

De aquí se puede incorporar una columna de intercambio iónico conectada a la segunda cuba como se muestra en la figura VII.3.

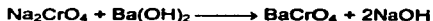
En este rearrreglo, el agua de la segunda cuba se bombea por una tubería a través de la columna de intercambio iónico que contiene una resina aniónica donde es absorbido el ácido crómico. El agua purificada en la columna de intercambio iónico puede regresarse a la segunda cuba para reutilizarla como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



Para regenerar la resina saturada con ácido crómico, se llena un tanque con NaOH el cual estará al 4% y además se alimenta una solución de hidróxido de bario en una cantidad adecuada. En primer lugar, la solución de sosa se bombea dentro de la columna de intercambio iónico para la regeneración de la resina con lo cual se efectúa la siguiente reacción:



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

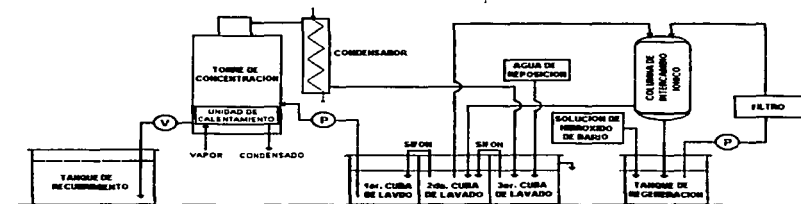


Luego se pasa el cromato de bario por un filtro y sólo se alimenta la solución de sosa cáustica a la columna de intercambio para repetir la reacción ya mencionada.

La eliminación del cromo hexavalente de las aguas residuales, también puede realizarse por precipitación. Este método de tratamiento implica generalmente el uso de sales para producir cromatos insolubles. Con cloruro de bario, por ejemplo, se efectúa la siguiente reacción:



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

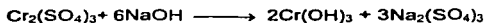


**Figura VII.3 Combinación del sistema de evaporación e intercambio iónico para la recuperación de ácido crómico.**

## VII.4 REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA

Debido a las condiciones necesarias para la electrodeposición del cromo ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CrO}_3 = 1:100$  en peso), el cromo hexavalente no se puede recuperar en efluentes industriales en la forma de metal sólido. Además, estos efluentes incluyen algunas impurezas de metales pesados tales como aluminio, hierro, zinc, etc., los cuales deben ser retirados antes de que los efluentes tratados se descarguen a la alcantarilla. Una técnica de lo más similar a lo usado en los procesos industriales es la reducción a pH bajo (3.0) de los iones de cromo hexavalente al cromo trivalente por reducción química tal como los iones sulfito del sulfato ferroso. El tratamiento es seguido por la adición de una base

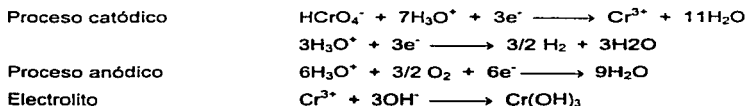
como el hidróxido del calcio para aumentar y mantener el pH a 8.5 y para precipitar el cromo y otros hidróxidos metálicos:



Esta técnica tiene dos desventajas principales:

- Un gran volumen de lodos
- Es necesaria una gran cantidad de reactivos

Lacoste, Reussard y Benezech han desarrollado un nuevo proceso en ingeniería electroquímica que produce un volumen mínimo de lodos y utiliza solamente electricidad. El reactor electroquímico consta de un electrodo de trabajo empacado hecho con partículas de grafito o de placas extendidas hacia fuera del metal y un electrodo plano invertido en un compartimiento separado del sistema con un diafragma sintético de polietileno o de cerámica. Las reacciones que se llevan a cabo en este reactor son:



La reducción del agua en el cátodo implica un aumento del pH, que permite la precipitación del cromo trivalente a un pH de 5.5.

#### **VII.4.1 Geometría del Reactor**

Este reactor cuenta con una celda electroquímica con electrodos verticales y un campo radial, debido al desprendimiento de  $\text{H}_2$  y de  $\text{O}_2$ . Solo son posibles dos tipos de reactor:

- Reactor con electrodos planos
- Reactor con los electrodos cilíndricos

#### **VII.4.2 Material del Diafragma**

El diafragma puede ser construido de cualquiera de estos dos materiales:



- De cerámica, con una porosidad de entre 0.2 y 3000  $\mu\text{m}$ .
- De plástico poroso (polietileno), con una porosidad entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ .

En los primeros experimentos se utilizó un plástico poroso con una porosidad de 50  $\mu\text{m}$ .

#### **VII.4.3 Electroodos**

Las primeras series de experimentos fueron realizadas en el reactor con los electrodos planos, con una circulación del electrolito en cada compartimiento para la homogeneización.

- La alimentación catódica está hecha de acero inoxidable en contacto con el electrodo de lecho empacado de partículas de carbono
- El contra electrodo anódico está hecho con una placa recubierta con  $\text{MnO}$  para prevenir la formación del cromato.

#### **VII.4.4 Soluciones que se Trataron**

La composición de las soluciones sintéticas usadas es:

$\text{CrO}_3$  en 1 g  $\text{Cr(VI)/L}$  ó  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  en 1 g  $\text{Cr(III)/L}$

El solvente es  $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$  0.5 M.

#### **VII.4.5 Polarización de la Celda**

El control del Potenciostato se alcanza con los dos electrodos antes descritos y un electrodo de referencia (SCE) fijó cerca de la alimentación catódica. El equipo incluye un potenciostato marca Tacussel PRT 20-10x, un multímetro marca Hewlett-Packard 3468 A y un integrador marca Tacussel IG5-N, que permite la medición de la corriente en el circuito en cualquier momento.

#### **VII.4.6 Análisis**

La concentración del  $\text{Cr}^{6+}$  fue determinada espectrofotométricamente usando el método de la difenilcarbazida.

La concentración del cromo total fue medida con un espectrofotómetro de absorción atómica.

#### VII.4.7 Resultados y Discusión

Los resultados se presentan en las tablas VII.1 y VII.2. En la tabla VII.2 puede observarse que durante la experimentación se alcanzó un punto de conversión del 100% con la optimización del parámetro, particularmente con el control del pH (el pH de la solución catódica se mantiene en 7.5).

**Tabla VII.1 Características de solución.**

	[Cr] (g/L)	[Cr(VI)] (g/L)	pH	$\kappa$ (mS/cm)
INICIO	1.050	0.930	2.47	39.51
CÁTODO (FINAL)	0.413	0.395	12.25	?
ÁNODO (FINAL)	1.325	1.160	0.5	?

**Tabla VII.2 Conversión en función del tiempo de electrolisis.**

TIEMPO (min)	SOLUCIÓN CATÓDICA		SOLUCIÓN ANÓDICA		BALANCE GLOBAL	
	Cr TOTAL	Cr (VII)	Cr TOTAL	Cr (VII)	Cr TOTAL	Cr (VII)
0	0	0	0	0	0	0
140	38.1	51.1	-16.7	-31.2	29.5	38.2
280	58.1	54.3	-19.0	-33.3	45.7	39.2
360	60.7	57.5	-26.2	-24.7	47.7	44.7

Debe hacerse notar que los experimentos son sin la pulsación de la fase líquida pero puede ser benéfico para la remoción de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . De hecho, las partículas de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  se cargan positivamente por debajo de un pH de 7.6 y negativamente sobre éste valor. Las partículas del hidróxido de cromo se dirigen hacia el cátodo y se depositan fácilmente en la superficie catódica negativamente cargada. Sin embargo el índice de deposición de las partículas es muy bajo.

Los experimentos anteriormente mencionados demuestran que la nueva técnica electroquímica se puede utilizar para la recuperación del cromo hexavalente, sin la adición de productos químicos. La electricidad que es un reactivo limpio, es el único costo de operación.

## VIII CONCLUSIONES

La técnica de tratamiento por **reducción química** del cromo hexavalente a cromo trivalente tiene tres desventajas:

- El yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) tiene poca utilidad comercial
- La cantidad de cromo trivalente obtenido es generalmente poca, además de que está muy contaminado por el yeso para tener algún valor comercial.
- De este método el agua tratada que se obtiene no se puede reutilizar.

Está técnica a pesar de contar con estas desventajas, es más comúnmente usada por gran cantidad de industrias.

Las aguas residuales provenientes de la industria de recubrimiento de metales al ser tratadas por medio de un **intercambio iónico** permite recuperar ácido crómico purificado, además que puede producir agua para su reutilización en los procesos de enjuague, lo cual es de suma importancia para este tipo de industria con altos consumos de agua, y por lo tanto, también de altos costos de operación. Es por esto, que la técnica de tratamiento de intercambio iónico se considera de las más económicas.

En la técnica de **recuperación por vapor**, su mayor desventaja es que la adición de cloruro de bario debe ser estrictamente controlada, debido a su alta toxicidad, así como también los lodos producidos son muy tóxicos y pueden ocasionar un problema adicional para su eliminación. Además, esta técnica incluye una etapa de separación sólido-líquido antes de descargar los residuos. Por lo que relativamente pocas industrias emplean esta técnica.

La **tecnología electroquímica** basa su potencial en procesos electroquímicos que promueven reacciones de oxidación y reducción, a la vez que se pueden combinar con procesos de membrana que permitirían la regeneración de especies. Es un procedimiento de recuperación. Las ventajas que tienen los métodos electroquímicos de tratamiento de aguas son:

- Presenta un reactivo con un alto poder de oxidación y que presenta un costo teórico de 3 y 5 veces inferior al ozono y agua oxigenada, respectivamente.
- Ya que la inmensa mayoría de las sustancias contaminantes son electroquímicamente activas, la electrólisis es una vía atractiva como tratamiento de descontaminación, tanto en efluentes líquidos y sólidos, como en gaseosos.
- Utiliza como "materia prima" del proceso un reactivo limpio: la energía eléctrica.
- Permite el tratamiento de residuos con una alta toxicidad. Reducciones superiores al 95%.
- No produce contaminación atmosférica.
- Trabaja a presión atmosférica y a temperatura inferior a 100°C.
- La velocidad de la reacción está controlada por la densidad de corriente aplicada (amperios/m<sup>2</sup>).
- Por su naturaleza, permite fáciles puestas en marcha y paradas del sistema.

Lo expuesto anteriormente demuestra que la nueva técnica electroquímica se puede utilizar para la recuperación del cromo hexavalente, sin la adición de productos químicos. La electricidad es el único costo de operación.

A continuación en la tabla de abajo se describen los procesos que utilizan agua en la industria de la galvanoplastia, así como el uso que se le da a la misma en dichos procesos y los volúmenes que de ella se consumen:

TIPO	PROCESO	CONSUMO POR PROCESO	CONSUMO TOTAL
1	Desengrasado	54,800 L	80,000 L
	Cobrizado	7,200 L	
	Niquelado	14,000 L	
	Cromado	4,000 L	
2	Desengrasado	20,000 L	20,000 L
	Galvanizado por inmersión		
3	Desengrasado	47,300 L	70,000 L
	Cobrizado	7,000 L	
	Niquelado	5,000 L	
	Cromado	5,700 L	
	Latonado	5,000 L	
4	Desengrasado	52,720 L	74,600 L
	Anodizado	21,880 L	

Así como las cinco principales fuentes de agua residuales en las plantas de electrodeposición son:

- Descargas alcalinas en operaciones de limpieza.
- Descargas ácidas en operaciones de limpieza.
- Descargas provenientes de los procesos de canalización y aceleración de reacciones.
- Descargas en el proceso de electrodeposición y en los post-tratamientos.
- Descargas de operaciones auxiliares.

Las características promedio de la descarga de agua residual en la industria de acabado de metales son:

PARÁMETROS	CONCENTRACIÓN
Sólidos Sedimentables	En el 100% de las industrias no hubo sedimentación
Grasas y aceites	En las descargas generales no existe problema con el límite señalado por las normas, pero si puede existir en la descarga de operaciones parciales (desengrasados)
Materia Flotante	No se encontró ningún caso
Temperatura	22°C
pH	6.5 – 9
SST	312 mg/L
Zn	40 mg/L
Ni	65 mg/L
Cr	100 mg/L
CN	100 mg/L
Cu	35 mg/L
Fe	9 mg/L
Pb	5 mg/L

Para el control de las descargas de aguas residuales existen tres normas:

1. **NOM-001-ECOL-1996**, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
2. **NOM-002-ECOL-1997**, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

3. **NOM-003-ECOL-1997**, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público.

Por ejemplo, para un caso en particular el pago por rebasar con 0.5 mg/L el límite máximo permisible establecido por la **NOM-002-ECOL-1997** para una descarga de 9,000 m<sup>3</sup> en el trimestre es de **\$1,137.65**.

## **IX BIBLIOGRAFÍA**

1. Cámara Nacional de la Industria de la Galvanoplastia (1990).
2. Cámara Nacional de la Industria de la transformación, Sección 72, Plantas maquiladoras de La Galvanoplastia (1990).
3. Comisión Nacional del Agua, Ley Federal de Derechos en Materia de Agua, enero-2002.
4. Franco, A., "Cromo: Contaminación, Toxicología y Sociedad", Tesis, Fac. De Química, UNAM, 1980.
5. Freman, H., Manual de Prevención de la Contaminación, Mc Graw Hill, 1997
6. Friberg, L., Nordberg, G., Vouk, V., "Hand Book of the Toxicology of metals", segunda edición, Elsevier, Holanda, 1990.
7. Lacoste, G., Benzech, J.F., Reussard, S., "Removal of Hexavalent Chromium Converting to Chromium Hydroxide by Treatment in an Electrochemical Reactor", Electrochemical Engineering and the Environmental 92, Institution of Chemical Engineers, Rugby, U.K., 1992.
8. Lanouette, Kenneth H. "Heavy Metals Removal" Chemical Engineering Desbook – Mc Graw Hill Publication, 1997.
9. Diario Oficial de la Federación, Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, 6 de enero de 1997.
10. Diario Oficial de la Federación, Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1997, 3 de junio de 1998.
11. Diario Oficial de la Federación, Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997, 21 de septiembre de 1998.
12. Patterson, J.W., Gasca, E., wang, Y., "Optimization for Reduction/Precipitation Treatment of Hexavalent Chromium", Water Science & Technology, Vol. 29, Núm. 6, IAWQ, Gran Bretaña, 1994.

13. Perry, John H., "Chemical Engineers Handbook", Mc Graw Hill, Fourth Edition.
14. Levin, M., Gealt, M. A., Biotratamiento de residuos tóxicos y peligrosos, Mc Graw Hill, 1997.