

18
201



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

FALLA DE ORIGEN

**"ELIMINACION DEL CROMO DEL AGUA RESIDUAL
DEL CURTIDO DE PIELES"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JOSE MELITON VAZQUEZ CRUZ

ASESOR: I.Q. MARGARITA ALONSO ESPINOZA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO DE MEX. 1995



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR

DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodriguez Cebalcos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA: "Eliminación de cromo del agua residual del curtido de pieles".

que presenta el pasante: José Melitón Vázquez Cruz
con número de cuenta: 7365323-9 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico.

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E . . .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 20 de Enero de 199 5

PRESIDENTE I.O.M.	<u>Rafael Samperio Morales</u>	<u>R. Samperio</u>
VOCAL I.O.I.	<u>Carmen Arriaga Orihuela</u>	<u>C. Arriaga</u>
SECRETARIO I.O.	<u>Margarita Alonso Espinoza</u>	<u>M. Alonso</u> 5 Dic 94
PRIMER SUPLENTE	<u>I.A. Natividad Venegas Herrera</u>	<u>I. Venegas</u> 5 Dic 94
SEGUNDO SUPLENTE	<u>D. Gilberto A. Amaya Ventura</u>	<u>G. Amaya</u>

A MIS PADRES :

**MELITÓN VAZQUEZ OSORIO Y
CLARA CRUZ DE VAZQUEZ**

CON CARIÑO Y RESPETO

A MIS HERMANOS

**CECY
AARÓN
MARINO**

**Y EN RECUERDO A :
JULIO ALBERTO**

A :

TODOS MIS SOBRINOS

**EN ESPECIAL PARA :
JOSE ISRAEL
POR TODA SU AYUDA.**

A:

**MACRINA
BENITO**

A MIS AMIGOS

A MI ESPOSA :

**JOSEFINA GARCIA PEREA.
POR SU PACIENCIA , COMPRENSIÓN Y APOYO**

A MI HIJA :

**ALEJANDRA CAROLINA
CON MUCHO AMOR Y
POR TU ALEGRE SONRISA.**

A LA MAESTRA :

**ING. MARGARITA ALONSO ESPINOZA
POR SU GRAN AYUDA PARA LA REALIZACIÓN
DE ESTE TRABAJO.**

AL JURADO

**A LA F.E.S.C
POR DARME LA OPORTUNIDAD DE LLEGAR A LA
META DESEADA**

**ELIMINACIÓN
DE CROMO DEL AGUA
RESIDUAL DEL CURTIDO DE PIELES**

ÍNDICE

	Pag.
OBJETIVOS	2
CAPITULO I	
INTRODUCCIÓN	3
I.1 AGUAS PROVENIENTES DEL CURTIDO DE PIEL	3
CAPITULO II	
II.1 CURTIDO AL CROMO	7
II.2 CONCEPTOS SOBRE EL CURTIDO AL CROMO	9
II.3 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE CURTIDO	11
II.4 QUÍMICA DE LAS SALES DE CROMO	12
II.5 CONCEPTOS DE BASICIDAD	12
II.6 COMPLEJOS DE COORDINACIÓN	13
II.7 AGENTES DE ENMASCARAMIENTO	14
II.8 PROTEÍNAS DEL CUERO	16
II.9 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE LA SALES CURTIENTES DE CROMO	18
II.10 EL CROMO Y SUS CARACTERÍSTICAS	19
II.10.1 FUENTES DE CONTAMINACIÓN EN EL AMBIENTE OCUPACIONAL	21
II.10.2 FUENTES DE CONTAMINACIÓN EN EL AMBIENTE GENERAL	22
II.10.3 OCUPACIONES CON EXPOSICIÓN POTENCIAL AL CROMO CLASIFICADAS SEGÚN INTENSIDAD DE LA EXPOSICIÓN	23
II.10.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL CROMO	26
II.11 COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN	27
II.12 DESESTABILIZACIÓN EN EL TRATAMIENTO DEL AGUA Y DEL AGUA RESIDUAL	31
II.12.1 DESESTABILIZACIÓN POR Al(III) Y Fe(III)	31
II.13 SELECCIÓN DEL COAGULANTE	32
II.14 TRATAMIENTO Y ESTABILIZACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE CONTENIDO EN MATERIALES DE DESECHO	33
II.15 ELIMINACIÓN DE CROMATO DE DESECHOS ACUOSOS POR REDUCCIÓN CON IÓN FÉRRICO	42
II.16 TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES RESIDUALES CON CROMATOS	52
II.17 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE UNA RESINA CATIONICA	55
CAPITULO III	
III.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	56
III.2 PRUEBAS DE COAGULACIÓN	56
III.3 SECUENCIA DE COAGULACIÓN Y CALCULO DE FLUJOS REALES	58
III.4 MATERIALES Y MÉTODOS	62
III.4.1 REACTIVOS COAGULANTES	62
III.4.2 MATERIALES DE LABORATORIO	64
III.4.3 APARATOS	63
III.5 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL CROMO	64
III.5.1 PREPARACIÓN DE REACTIVOS	64
III.6 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	65
III.7 DETERMINACIÓN DE CROMO	65
III.7.1 CURVA DE CALIBRACIÓN	65
III.8 DETERMINACIÓN DE COLOR	66
III.9 MEDICIÓN DE COLOR	67
III.9.1 CALIBRACIÓN DEL ESPECTOFOTOMETRO	67

CAPITULO IV	
IV.1 RESULTADOS	69
IV.1.1 PARA EL EFLUENTE	69
IV.1.2 PARA EL AGUA CON TRATAMIENTO	70
IV.2 COMPARACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL AGUA RESIDUAL SIN TRATAR Y TRATADA	71
IV.V.3 COMPARACIÓN DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS INICIALES Y FINALES DEL AGUA	72
CAPITULO V	
V.1 DISEÑO DE TANQUES	73
V.2 DISEÑO DE RECIPIENTES ATMOSFÉRICOS	76
V.3 ISOMÉTRICO DE ARREGLO DE TANQUES	78
V.4 DIMENSIONES Y COSTOS DE PLACAS DE ACERO AL CARBÓN CÉDULA 40 UTILIZADAS	79
V.5 CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE LA TUBERÍA	79
V.6 COMPARACIÓN DE COSTOS, DIMENSIONES DE TANQUES REALES Y TEÓRICAS	80
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	82
ANEXO I NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-021-ECCO/1993	83
ANEXO II CURVA DE CALIBRACIÓN	84
BIBLIOGRAFÍA	86
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

OBJETIVOS

- 1.- ELIMINAR EL CROMO POR EL MÉTODO DE COAGULACIÓN DEL AGUA RESIDUAL DE UNA TENERIA.**
- 2.- ESPECIFICAR UN SISTEMA DE TRATAMIENTO CON EL EQUIPO INDUSTRIAL ADECUADO.**

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DEL CURTIDO DE PIEL

La industria curtiente posee la poca envidiable reputación de constituir una de las industrias más sucias y malolientes, y con la modernización y mecanización de las fabricas en zonas urbanas, el problema se ha agudizado.

Las regulaciones de control de la contaminación, se han convertido en la actualidad muy rigurosas, para limitar y eliminar la mayor cantidad posible de descarga de sustancias contaminantes en la atmósfera, el suelo y primordialmente en el agua.

A las fábricas que descargan en sistemas municipales se les debe requerir que reduzcan las sustancias tóxicas a un nivel aceptable, pero las regulaciones requerirán de las curtidoras niveles específicos de tratamiento incluyendo niveles de sólidos en suspensión, Demanda Bioquímica de Oxígeno., aceites, grasa, cromo.

Una gran parte de los desechos de las curtidoras provienen de la parte inicial del proceso de producción. En la fabricación de cuero curtido al cromo, las etapas iniciales de reverdecimiento producen un agua muy contaminada la concentración de efluente proveniente de la operación de reverdecimiento, es de color marrón oscuro y muy sucio.

La cantidad total de desechos que se descargan durante el reverdecimiento proviene por entero de los cueros o pieles y no del método de la operación de remojado. Del total de sólidos descargados, la mayor parte es sal.

Los desechos del curtido al cromo contribuyen aproximadamente con 5 kg. de cromo por cada 1000 kg. de piel, suponiendo que se produzca una fijación normal del cromo. En el curtido se utiliza cromo trivalente, que no es considerado tóxico en las personas.

Por otra parte, el cromo hexavalente, que no existe en los desechos de las curtidurías, es muy tóxico, pues interfiere en el crecimiento de la biomasa para las plantas de eliminación de aguas procesadas.

Los desechos concentrados del depilado constituyen el mayor problema de efluentes en el curtido de piel. El D.B.O. producido representa aproximadamente el 50% del total de la curtiduría y los volúmenes de agua son muy grandes, en virtud del lavado que se requiere.

El sulfuro es una sustancia sumamente difícil, por su alta toxicidad y su olor desagradable; cuando es liberado en los sistemas de alcantarillado, la acumulación de gases de sulfuro en las cañerías provoca su corrosión, y también se puede desprender gas venenoso en las partes bajas de las alcantarillas.

La cal también es objetable porque obstruye las cañerías y deja un exceso de alcalinidad.

Las sales de amonio utilizadas para descalcificar el complejo a fin de eliminar la cal del cuero produce cantidades relativamente grandes de sales de amonio y algunas

proteínas solubles, sólidos en suspensión y algo de cal, todo lo cual va al efluente. Cada uno de los desechos del desencalado tiene un pH casi neutro y el D.B.O. es relativamente bajo.

Los licores del picklado rara vez se descargan y contienen sobre todo grandes cantidades de sal alrededor de 50,000 mg por litro, contribuyendo también con una porción de ácidos fuertes. Normalmente en una curtiduría moderna no existe descarga de los licores del picklado, aunque la pequeña cantidad de jugo de picklado que se pueda perder en el drenaje es insignificante en proporción con el porcentaje de cal de los desechos del depilado.

Los desechos del coloreado y aceitado, que consisten en colorantes, sustancias curtientes vegetales, y otros productos químicos especiales. Estos desechos, si bien son de color muy marcado, contribuyen con cantidades relativamente pequeñas de D.B.O. indeseables, sólidos en suspensión y desechos de cromo.

En la operación de terminación, los desechos pueden contener algunas resinas y pigmentos en suspensión y parte de los disolventes acumulados en el sistema de lavado.

En general los productos químicos utilizados en la industria curtidora son muy importantes; ya que intervienen en todo el proceso de transformación del cuero, sirviendo para eliminar las características indeseables y dotar al cuero de suavidad, brillo y textura.

Los productos que se utilizan en el proceso de transformación del cuero son los siguientes:

CLORURO DE SODIO

SULHIDRATO DE CALCIO

ÁCIDO MURIÁTICO
ÁCIDO SULFÚRICO
HIDRÓXIDO DE CALCIO
BISULFITO DE SODIO
SULFATO DE AMONIO
SALES DE CROMO
SULFURO DE SODIO
BICROMATO DE SODIO
PIGMENTOS
RESINAS

En México, el 95% de los insumos químicos utilizados son de origen nacional.

De las impurezas o desechos ya descritos se dará el método más específico, para el tratamiento del cuero que será el curtido al cromo y posteriormente métodos para la eliminación del mismo.

CAPITULO II

II.1 CURTIDO AL CROMO

Por medio del curtido al cromo se convierten las pieles de animales en materiales más resistentes al mojarse y flexibles en estado seco.

El curtido al cromo debe acompañarse de procesos adicionales de teñido y engrasado.

Sus ventajas principales son la gran rapidez, su bajo costo, la obtención de una piel de color claro.

El descubrimiento del curtido al cromo se atribuye a Knapp en 1858, y la primera producción comercial de cuero o piel al cromo la obtuvo Augustus Shultz en Nueva York el año 1884.

Las patentes originales de Shultz basado en un curtido de dos baños, sistema por el cual las pieles se tratan con una solución de dicromato ácido.

Este sistema tenía muchos inconvenientes Pero proporcionaba al cuero convenientes cualidades específicas.

El curtido al cromo de dos baños continua siendo utilizado para algunos tipos de pieles, pero ha sido modificado para adaptarse a una industria más moderna.

En la actualidad el curtido al cromo se realiza por lo general casi por completo mediante el proceso de un solo baño, basado en la reacción entre el cuero y una sal de cromo trivalente como el sulfato de cromo básico.

Cuando se introducen las pieles en las sustancias de curtido, se encuentran en un estado "picklado" con un pH máximo de 3, valores que confieren una moderada afinidad entre la sal curtierte y la proteína del cuero, permitiendo su penetración.

Luego de una penetración adecuada y de la absorción inicial de una parte de la sal de cromo, el pH se eleva provocando alteraciones y produciendo una reacción entre las sales de cromo y la proteína.

En este estado el cuero soporta la inmersión en agua hirviendo. La química del proceso de curtido al cromo es complicado e implica varias reacciones simultáneas y opuestas, cuyo equilibrio logrado mediante el control de las condiciones de temperatura, pH y sustancias usadas durante el proceso, confieren al cuero la calidad deseada. Por supuesto, es fundamental entonces, la destreza del curtidor en el manejo de los factores que intervienen.

Las sales curtiertes de cromo tienen una valencia +3; solubles en ácidos fuertes pero por lo general se precipitan en forma de hidróxido de cromo o de óxido de cromo hidratado a pH mayor de 4.

II.2 CONCEPTOS SOBRE EL CURTIDO AL CROMO.

Basicidad. Los agentes de curtido al cromo son descritos por su basicidad y debemos tener presentes que:

A mayor basicidad, mayor número de coordinación tendrá el complejo en la solución. La asociación de dos a más átomos de cromo al compartir grupos hidroxilo se denomina olación.

La basicidad esta relacionada íntimamente con el pH.

pH. Es un factor de suma importancia dado que existe una relación directa entre el pH y la tendencia a reaccionar que presenta la proteína, es decir, que cuanto mayor sea el pH, mayor será dicha tendencia.

Por lo tanto, resulta necesario ajustar el pH con gran cuidado durante el curtido al cromo y mantener condiciones apropiadas durante todo el proceso.

Temperatura. Existe una relación directa entre la temperatura y la rapidez con que tienen lugar las reacciones, o sea que a temperaturas mayores hay una mayor fijación del compuesto curtiente por parte de la proteína del cuero y una mayor olación de los complejos del cromo. La proteína también es afectada por las altas temperaturas y si ésta es excesivamente elevada en las etapas iniciales de la curtición, puede provocar efectos de hinchazón, curtidos disperejos y arrugados, es por esto que la mayoría de los curtidos al cromo se deben de comenzar con bajas temperaturas.

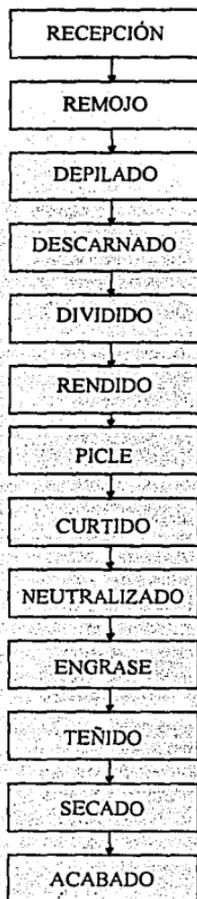
Tiempo. El proceso de curtido al cromo y el establecimiento de nuevos complejos, nuevas basicidades, olación y complejos modificados no constituyen una reacción

instantánea, sino que la velocidad de cada reacción varía con las condiciones del pH y de la temperatura del medio.

Concentración. La relación entre las altas concentraciones y la cantidad de ligandos asociados con el compuesto de cromo también es directa. lo mismo sucede entre la basicidad del complejo y los valores del pH.

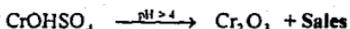
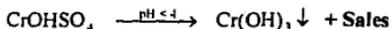
Resulta ventajoso determinar mediante el análisis químico, la localización del cromo en el cuero; para poder hacerlo se corta en capas una muestra del cuero terminado desde la flor hasta la carne, efectuando el análisis en cada una de dichas capas.

II.3 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE CURTIDO



II.4 QUÍMICA DE LAS SALES DE CROMO

Las sales de cromo tienen una valencia de +3; son solubles en ácidos fuertes pero por lo general se precipitan en forma de hidróxido de cromo o de óxido de cromo hidratado a valores algo mayores de pH 4; reaccionan con una cantidad de sustancias orgánicas para formar sales solubles coloreadas a valores más elevados de pH y precipitan las proteínas solubles.



II.5 CONCEPTO DE BASICIDAD

El cromo de valencia +3 en solución, tiene una fuerte atracción por los iones hidroxilo (OH⁻) y la reacción se puede considerar realizada en tres pasos.

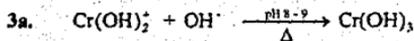
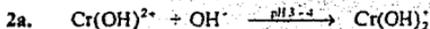
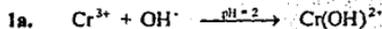
Existe una fuerte tendencia para la realización del primer paso e inclusive a un pH 2 el cromo contendrá el primer grupo OH⁻.

A medida que aumenta el pH aumenta la concentración de OH⁻ y al llegar a pH entre 3 y 4, el segundo grupo OH⁻ entra en la reacción con el cromo; cerca de un pH 4 penetra en la reacción el tercer grupo OH⁻, pero para completar la reacción con este

tercer grupo es necesario elevar la alcalinidad de un pH 8 a pH 9 y llevar la temperatura de la solución al punto de ebullición.

El porcentaje de los enlaces de valencia primaria del cromo en solución acompañado por grupos hidroxilos se denomina basicidad de la solución.

REACCIONES



II.6 COMPLEJOS DE COORDINACIÓN

Además de las tres valencias principales del átomo de cromo, existen tres fuerzas secundarias de atracción de iones y moléculas de la solución.

El cromo tiene seis posiciones coordinadas, de tal modo que el átomo de cromo en solución se puede representar de la siguiente forma.

Estas posiciones coordinadas pueden contener moléculas de agua, grupos hidroxilo u otras sustancias. Todo material capaz de reaccionar o que se encuentre en una posición coordinada se denomina ligando.

Por definición, el termino basicidad se refiere a la asociación del OH^{-} con el cromo, el termino "acidez" se aplica a la porción ácida de la sal, y la suma de la basicidad y de la acidez expresada en forma de porcentaje, totaliza 100 para una sal dada en solución.

II.7 AGENTES DE ENMASCARAMIENTO

El cloro tiene poca tendencia a penetrar al complejo de cromo pero en cambio otras sustancias pueden ser fuertemente atraídas por el mismo; por ejemplo el ion sulfato (SO_4^{2-}) es atraído en forma tal que alrededor de un tercio de las valencias primarias del complejo de cromo por lo general están ocupadas por sulfato.

Algunas sustancias orgánicas reactivas con cromo en solución pueden usarse para controlar el proceso del curtido al cromo; las mismas se denominan agentes enmascaradores porque enmascaran(o modifican) la reacción de curtido al cromo para mejorar las características del proceso.

Se pueden representar tres etapas de la reacción inicial:

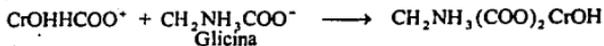
1) Solución: el sulfato de cromo básico se disuelve y al ionizarse se forma un complejo de cromo catiónico.



2) Enmascaramiento con formiato de sodio: el ion formiato de la solución forma un complejo de formiato de cromo básico con desplazamiento de parte del sulfato del complejo de cromo.



3) Fijación: los complejos de cromo catiónicos reaccionan con los grupos carboxilo de los aminoácidos ácidos de las proteínas del cuero en la reacción de curtido inicial.



El ion formiato posee una afinidad mayor por los complejos del cromo que los iones cloruro o sulfato; agregados iones formiato a una solución que contiene el sulfato de cromo básico, desplazan al sulfato penetrando en el complejo.

El ion acetato tiene una afinidad por el cromo mayor que la del formiato.

La carga iónica del complejo es igual a la suma de las cargas del cromo y de los ligandos coordinantes; el agregado de cargas negativas reduce y neutraliza la carga +3 en forma gradual y finalmente el complejo adquiere una carga cero (no iónico) o una carga negativa (aniónico).

Desde que se iniciaron las investigaciones del curtido al cromo, se estableció que los aniones pueden enumerarse en orden creciente de afinidad por el complejo de curtido de cromo, formado la siguiente serie propuesta por Stiasny: nitrato, cloruro, sulfato, formiato, acetato, sulfito y oxalato: es decir que el menos atractivo es el nitrato y el más atractivo es el oxalato.

El oxalato es un agente muy fuerte para formar complejos y reacciona con el agente curtiente de cromo para formar un complejo en el cual las seis posiciones están ocupadas por oxalato, teniendo el complejo una carga -3. En tanto, el formiato tiene las propiedades más convenientes para la estabilización de todos los agentes de curtido al cromo y produce un complejo de propiedades de curtido particularmente buenas.

II.8 PROTEÍNAS DEL CUERO

La proteína del cuero contiene grupos carboxilo libres y otros puntos reactivos que, por lo menos teóricamente, podrían formar complejos coordinados con las sales de cromo.

Las proteínas del cuero pueden considerarse como ligandos coordinados. Cuando el grupo carboxilo (COOH) se ioniza como un ácido carboxílico, es atraído por el complejo curtiente de cromo y tiene lugar una reacción; pero cuando no es ionizado, existe poca atracción entre la proteína y el cromo.

En consecuencia, la fijación del cromo por la proteína aumenta con el aumento de ionización del grupo carboxilo de las proteínas del cuero, y la curva de fijación se eleva desde casi cero a valores de pH menores que 2, hasta un máximo a valores de pH 4 aproximadamente. Este intenso desplazamiento sobre una gama de pH relativamente estrecha corresponde casi con exactitud a la ionización de los grupos carboxilo de la proteína.

Veamos entonces, que existen cuatro acciones opuestas que tienen lugar simultáneamente en este sistema de curtido y son todas reacciones entre ligandos de coordinación sobre el complejo de cromo.

A medida que se ajustan las condiciones de pH, temperatura y concentración, se puede controlar el predominio relativo de cada reacción; en consecuencia, todo el proceso de curtido al cromo se puede considerar basado en el control de la intensidad de esas reacciones durante el curtido.

A un pH bajo, la concentración de OH⁻ en la solución como la basicidad del cromo son bajas; a medida que se aumenta el pH la reacción es forzada hacia la derecha. La coordinación del sulfato no se ve muy afectada por la acidez; con un pH bajo habrá sulfato en el complejo, pues el SO₄²⁻ es un ion muy fuerte que permanece reactivo con la proteína en toda la gama de acidez del curtido práctico.

A medida que aumenta el pH del curtido, se incrementa la basicidad del complejo de cromo; la afinidad del sulfato por la coordinación sigue siendo la misma y en esta etapa de la reacción el agente enmascarador sigue coordinado con el cromo, pero con el incremento del pH aumenta mucho la reactividad de la proteína lográndose la reacción de curtido inicial.

Cuando finaliza la basificación, el sulfato puede ser desplazado parcialmente del complejo y los agentes enmascaradores pueden resultar desplazados a medida que la proteína del cuero adquiere afinidad por el compuesto curtiente de cromo.

Estas ligaduras entre cadenas adyacentes de la proteína se puede completar resultando una reacción de enlace cruzado.

Con el aumento de basicidad, puede haber dos compuestos de cromo asociados entre si mediante fuerzas secundarias de atracción al grupo OH en la forma que se indica:

Las etapas de los enlaces cruzados de un curtido al cromo son las siguientes.

a. Los complejos de cromo han reaccionado con los grupos carboxilo de las proteínas.



b. A medida que se aumenta el pH del curtido el sulfato asociado al cromo es desplazado por el hidroxilo y los grupos de este tipo son compartido por átomos de cromo mediante el proceso de oxalación.

c. Al secarse, la curtición se torna más estable a medida que el complejo cede iones hidrógeno, y el resultado es la oxalación.



b. a mayor pH



II.9 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE LAS SALES CURTIENTES DE CROMO

El cromo proviene de las minas de ferricromo, es decir, de depósitos minerales naturales que contienen tanto los óxidos de hierro como de cromo. Cuando estas menas se refinan con álcalis en hornos de alta temperatura, se forma dicromato de sodio que se separa del hierro mediante agua.

Para el curtido al cromo se emplea cromo trivalente y por lo tanto el cromo debe reducirse del estado +6 (bicromato) al estado +3 (sales de cromo básicas), lo cual se logra con cualquier agente reductor que al oxidarse no forme compuestos que interfieran en el proceso de curtido.

Una solución de bicromato de sodio puede ser tratada con anhídrido sulfuroso y agua para producir un sulfato de cromo básico, de acuerdo con la siguiente reacción:



Este método permite lograr una producción de calidad uniforme, pero como es costoso en la mayoría de los sistemas se utiliza azúcar para la reducción del bicromato. El método consiste en disolver el dicromato en agua, agregar ácido sulfúrico y adicionar lentamente una solución de glucosa o azúcar, obteniéndose la reducción según la siguiente ecuación:



Se requiere el agregado de un exceso de azúcar debido a que la oxidación no es completa.

Durante las etapas iniciales de la reacción, casi todo el azúcar se convierte en anhídrido carbónico y agua, porque la solución es fuertemente oxidante y ácida; sin embargo poco antes de la terminación del proceso se oxida muy poca cantidad de azúcar y en el baño de curtido puede quedar algo de este sin reaccionar.

II.10 EL CROMO Y SUS CARACTERÍSTICAS

El cromo es un metal que se encuentra en la naturaleza en varias combinaciones con otras sustancias. Puede presentarse en la forma iónica +2, +3 ó +6. De estas la más importante en cuanto a sus efectos sobre la salud humana, son la trivalente +3, y la hexavalente +6. La forma trivalente es una forma esencial para el metabolismo humano, el cromo hexavalente es tóxico. La producción mundial de cromo es de 8 085 000

ton/año, el 11% de esta cantidad es producida en América latina, principalmente por Brasil y Cuba.

La presencia de bajas concentraciones de cromo trivalente (óxido crómico o ion crómico), parece tener importancia para el metabolismo humano, ya que estos tendrían un papel en los factores de tolerancia a la glucosa.

La presencia de altas concentraciones de las formas trivalentes y hexavalentes de cromo en el ambiente, principalmente de trabajo, es dañina, para la salud, ya que causa problemas de carácter local, tales como dermatitis irritativa, dermatitis alérgica, corrosión del tabique nasal.

La importancia del cromo, desde el punto de vista de sus efectos adversos sobre la salud, es mayor en lo que se refiere a la exposición ocupacional que en aquella del ambiente general, ya que cuando no hay contaminación por fuentes antropogénicas, las concentraciones ambientales naturales son muy bajas.

En un estudio realizado en trabajadores expuestos al cromo trivalente en industrias de producción de óxido crómico y de sulfato de cromo, se encontró que de 32 muertes, 10 fueron de cáncer, incluyendo 3 por tumores branquiales, el estudio no logró evidenciar un efecto carcinogénico del cromo trivalente.

Aunque diversos autores han estudiado la exposición al cromo en Alemania, Estados Unidos de América e Inglaterra y han encontrado una mayor incidencia de cáncer pulmonar en los trabajadores expuestos al metal que la población en general.

II.10.1 FUENTES DE CONTAMINACIÓN EN EL AMBIENTE OCUPACIONAL

Minería: Las actividades mineras, Principalmente la extracción de la cromita (FeCr_2O_3), son las fuente más evidente y que puede causar las concentraciones más altas de polvo de cromo. La exposición no sólo es importante para los mineros sino también para otros individuos no mineros que trabajen en las mismas instalaciones o cercanos a éstas.

Industria: La utilización industrial del cromo se hace Principalmente con el objetivo de obtener protección por revestimiento de los metales, de fines estéticos y de decoloración, de cambios de color en varios tipos de materiales; además, es un importante agente en los procesos de curtido de pieles.

Las industrias que presentan mayor riesgo por la presencia de cromo, según su rama o tipo, son las de:

- Cemento
- Colorantes
- Construcción
- Galvanoplastia
- Curtidurías
- Material fotográfico
- Material refractario
- Pinturas, principalmente las anticorrosivas
- Metalurgia, producción de acero y otras aleaciones metálicas.

II.10 2 FUENTES DE CONTAMINACIÓN EN EL AMBIENTE GENERAL.

Aire: En el aire no contaminado el cromo se encuentra normalmente en concentraciones entre $0.01 - 0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$, niveles que no causan daño a la salud.

La contaminación de origen industrial por plantas de cemento, de asbesto y por los gases de combustión de vehículos motorizados puede elevar las concentraciones del cromo en el aire hasta valores peligrosos para la salud.

Agua: Por su baja solubilidad los niveles naturales de cromo en las aguas son bajos. En los ríos las concentraciones naturales de cromo varían de 0.1 a $5 \mu\text{g}/\text{l}$. En el océano, las concentraciones son inferiores a $5 \mu\text{g}/\text{l}$. Las actividades y efluentes industriales son los principales contaminantes de las aguas, llegando a elevar las concentraciones de cromo por sobre $25 \mu\text{g}/\text{l}$.

Suelo: El cromo se puede encontrar en concentraciones de hasta $250 \text{ mg}/\text{kg}$. En general, se encuentran concentraciones medias de $125 \text{ mg}/\text{kg}$, pero la contaminación por el uso de fertilizantes puede elevarlas.

Alimentos: Los alimentos constituyen para el hombre la fuente ambiental de cromo natural más importante. Aportes superiores proporcionados por otros medios como el aire y agua, habitualmente se deben a contaminación artificial, correspondiendo ellos preferentemente a cromo hexavalente.

La presencia del cromo en los alimentos es muy variable, con rangos entre 20 y $600 \mu\text{g}/\text{kg}$. Presenta valores de $20 - 50 \mu\text{g}/\text{kg}$ en las verduras, $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ en las frutas, $40 \mu\text{g}/\text{kg}$ en los cereales y $20 - 200 \mu\text{g}/\text{kg}$ en algunos alimentos marinos. Se estima que la

ingestión diaria de cromo en condiciones normales puede variar de 5 a 500 μg , con un valor promedio diario de 100 - 300 μg .

Tabaco: Se han constatado concentraciones de hasta 390 μg de cromo por kg de tabaco, de 1.4 μg por cigarrillo, sin que se hayan hecho evaluaciones sobre la proporción que de este metal se absorbe por la vía respiratoria.

II.10.3 OCUPACIONES CON EXPOSICIÓN POTENCIAL AL CROMO, CLASIFICADAS SEGÚN INTENSIDAD DE LA EXPOSICIÓN

Exposición alta, actividad de alto riesgo.

- Cromadores
- Cromatos, trabajadores de
- Cromo, trabajadores de
- Cuero, terminadores de
- Curtidores

Exposición mediana, actividad con mediano riesgo.

- Alumbre de cromo, trabajadores de
- Electro galvanizadores
- Fotograbadores
- Fotógrafos
- Pielés, procesadores de
- Pigmentos, fabricantes de

Exposición baja, actividad de bajo riesgo.

- Aleaciones, fabricantes de
- Aleaciones de cromo, trabajadores de
- Cemento, trabajadores de
- Colorantes, fabricantes de
- Vidrio, fabricantes de

LIMITES DE EXPOSICIÓN

Los límites establecidos para la exposición al cromo han tomado en cuenta las diferentes fuentes de exposición y la suma total de las cantidades con que cada una de éstas efectivamente contribuye en la cantidad final que va a ingresar y ser absorbida por el organismo.

LIMITES OCUPACIONALES.

El establecimiento de un valor límite para el aire de los ambientes de trabajo no implica que concentraciones por debajo de este valor no se produzcan efectos adversos en los expuestos, sino que dicho valor debe considerarse como guía o referencia para proteger a los trabajadores expuestos.

Aun cuando se han establecido límites de exposición para la presencia de cromo en el ambiente, sus variadas formas de presentación química pueden hacer variar el riesgo efectivo para la salud que representa una exposición, ya que existen formas relativamente poco tóxicas como son los compuestos insolubles y los trivalentes.

Para cromo y sus sales solubles:

TWA: 0.5 mg/m³ (OSHA)

TWA: 0.025 mg/m³ (NIOSH)

STEL: 0.05 mg/m³ (ACGIH)

Para cromo metálico y sus sales insolubles:

TWA: 1 mg/m³ (ACGIH)

LIMITES AMBIENTALES

Los valores limites establecidos para el cromo en el ambiente general son los siguientes.

Aire urbano: 50 ng/m³

Agua de rios: 10 µg/m³

Agua de océanos: 5 µg/m³

Agua potable: 0.05 mg/l (OMS)

Donde:

TWA: Valor promedio en el tiempo.

STEL: Valor de exposición corta.

OSHA: Labor departamental, USA.

OMS: Organización mundial de la salud.

NIOSH: Instituto nacional de seguridad y salud ocupacional.

ACGIH: Conferencia americana de industrias higienistas gubernamentales.

II.10.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL CROMO.

CARACTERÍSTICAS	SUSTANCIA O COMPUESTO			
	Cromo	Oxido de cromo	Sulfato de cromo	Carbonilo de cromo
NOMBRE	Cromo	Oxido de cromo	Sulfato de cromo	Carbonilo de cromo
SINÓNIMO(S)	Cromo metálico	Acido crómico verde trióxido crómico, pigmento de oxido de cromo	Sal de cromo	Cromo hexacarbonilo
FORMULA QUÍMICA	Cr	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Cr(CO) ₆
PESO MOLECULAR	51.99	151.99	392.18	220.06
PUNTO DE FUSIÓN, °C	1867±20	2266±25	—	Se descompone a 110
PUNTO DE EBULLICIÓN, °C	2672	4000	—	Explota a 210
SOLUBILIDAD	Acido sulfúrico y ácido clorhídrico.	No	No	Tetracloruro de carbono
INFLAMABILIDAD	Autoinflamable a 386 °C.	No	No	Explota a 210.
ASPECTO FÍSICO	Sólido lustroso, gris acerado, quebradizo.	Cristales verdes a marrones.	Polvo rojo	Sólido blanco e incoloro
INCOMPATIBILIDAD CON	Oxidantes fuertes, ácidos y álcalis fuertes. Bajo forma de polvo es explosivo	Litio, oxidantes fuertes.	—	Cloruros, ácido nítrico, luz. Explosivo a alta temperatura. Descomposición térmica peligrosa.
DL ₅₀	Rata, intravenosa: 2160 µg/kg (semana, intermitente). Dosis tóxica más baja publicada.	Idem.	Rata, subcutánea: 600 mg/kg	Rata, endovenosa: 30 mg/kg
VIAS DE INGRESO	Respiratoria Digestiva (menor) Dérmica (menor)	Idem.	Idem.	Idem.
EFFECTOS EN	Sistema respiratorio, tracto digestivo, piel y mucosas, tabique nasal, hígado y riñones.	Idem.	Idem.	Especialmente sistema respiratorio.
ESTUDIOS ESPECÍFICOS	Cromo en orina. Pruebas para alergia.	Idem.	Idem.	Idem.

II.11 COAGULACIÓN Y FLOCULACION

Las impurezas del agua varían en tamaño desde unos pocos angstroms para sustancias solubles, hasta unos pocos cientos de micrones para materia en suspensión.

La eliminación de una gran proporción de estas impurezas se lleva a cabo por sedimentación, en el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo debido a que muchas de las impurezas son demasiado pequeñas para obtener un proceso de eliminación eficiente por sedimentación basado solo en la gravedad, es preciso que estas pequeñas partículas, se conviertan en partículas más grandes y más fácilmente decantables con el fin de obtener una buena separación por sedimentación. A este proceso se le conoce como coagulación.

La coagulación se emplea normalmente para eliminar la turbidez y el color, para la purificación del agua.

En las dos últimas décadas se han hecho investigaciones sobre este proceso, y se han obtenido una gran cantidad de datos de laboratorio y de campo, el desarrollo de nuevos coagulantes como polímeros orgánicos de alto peso molecular contribuyó al avance en la tecnología del tratamiento de aguas.

El diseño de equipo para un proceso de coagulación esta basado considerando los contactos entre las partículas; la selección del tipo de coagulante y su dosificación.

En procesos globales de coagulación es necesario considerar estas dos etapas.

A pesar de los intentos de aplicar la teoría a la práctica la coagulación permanece más como un arte que como una ciencia.

Las teorías del campo de la química coloidal y mecánica de fluidos no son suficientes para el diseño de procesos de coagulación. Una comprensión de los aspectos teóricos de la coagulación puede ayudar al ingeniero a comprender un problema que implique coagulación, y así determinar los diferentes tipos de procesos de coagulación.

Según LaMer, la coagulación se refiere a la desestabilización producida por compresión de las dobles capas eléctricas a todas las partículas coloidales, mientras que la floculación se refiere a la desestabilización por la adsorción de polímeros orgánicos y formación posterior de puentes partículas - polímero- partícula.

En términos más generales la coagulación aplicada a un proceso global, será la agregación de partículas incluyendo la desestabilización y el transporte de partículas, mientras que la floculación se emplea solo para describir la etapa de transporte.

COMPRESIÓN DE LA DOBLE CAPA.

Las interacciones de algunas especies de coagulantes con una partícula coloidal son puramente electrostáticas; los iones de carga similar a la carga primaria del coloide son repelidos, y los contraiones son atraídos. Los coagulantes que actúan de esta forma particular se llaman algunas veces electrolitos indiferentes.

La regla de Schulze-Hardy establece que la desestabilización de un coloide por un electrolito indiferente se lleva a cabo por iones de carga opuesta a la del coloide (contraiones), y que la carga, para concentraciones requeridas de Na^+ , Ca^{2+} y Al^{3+} para desestabilizar un coloide cargado negativamente se observa que varían aproximadamente en la proporción de $1:10^{-2}: 10^{-3}$.

En la coagulación del agua y agua residual, la eficiencia de un coagulante químico se determina por medio de un ensayo discontinuo o "jar test" en el cual se varia la dosificación de coagulante, midiendo la turbidez residual después de unos periodos apropiados de agitación suave y sedimentación.

La figura 1(21) muestra la curva de la turbidez residual como una función de la dosificación de coagulante para un agua natural tratada en los que están presentes Na^+ , Ca^{2+} y Al^{3+} .

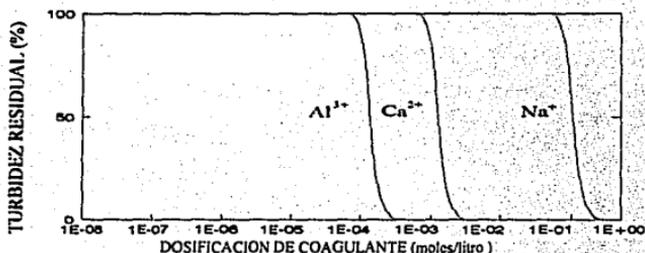


FIGURA I
Curva de coagulación para un agua natural tratada en las que están presentes Na^+ , Ca^{2+} y Al^{3+} .

La capacidad de un coagulante para desestabilizar una dispersión coloidal es realmente una mezcla de interacciones coagulante-coloides y coloides-solvente.

La figura 2 (21) muestra uno de estos efectos, en donde se traza la turbidez residual después de la sedimentación en función de la dosificación de iones dodecilammonio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$).

Los iones dodecilamino tiene una carga +1 y según las bases del modelo de Vervey-Overbeek, deberían exhibir una capacidad para inducir la coagulación similar a la producida por el ion Na^+ (fig.1).

Sin embargo al comparar estas dos curvas (1 y 2) se notan dos importantes diferencias.

Primera. Los iones sodio son eficaces para la coagulación en concentraciones superiores a 10^{-1} mol/l aproximadamente, por lo cual, la amina orgánica cargada produce desestabilización para concentraciones tan bajas como 6×10^{-5} mol/litro.

Segunda. No es posible sobredosificar una dispersión coloidal con Na^+ (fig. 1), mientras que con $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$, ocurre la reestabilización para dosificaciones de coagulante superiores a 4×10^{-4} mol/l.

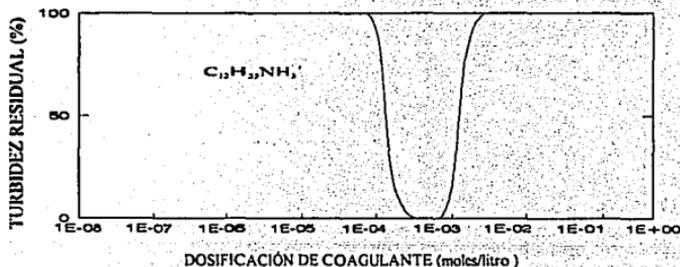


FIGURA 2
Curva de turbidez residual en función de la dosificación de iones dodecilamino ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$)

II.12 DESESTABILIZACIÓN EN EL TRATAMIENTO DEL AGUA Y DEL AGUA RESIDUAL

La desestabilización de los coloides en los procesos de tratamiento o bien por especies coagulantes o por inmersión dentro de los precipitados de hidróxido o carbonato.

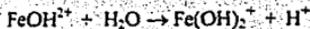
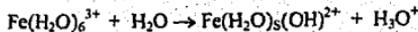
Cuando la desestabilización se lleva a cabo por adsorción las especies que se adsorben son generalmente polímeros, estos polímeros pueden añadirse directamente a los procesos (polímeros orgánicos sintéticos, sílice activada), pueden ser producidos dentro del proceso a partir de las sales que se añaden al mismo (sales de Al(III) y Fe(III)) o pueden producirse directamente dentro del sistema partiendo de las sustancias presentes en el agua o agua residual.

II.12.1 DESESTABILIZACIÓN POR Al(III) y Fe(III)

Todos los cationes metálicos están hidratados en el agua, especies simples tales como Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} y H^+ no existen en un medio acuoso natural. Más bien estos iones están presentes como complejos acuosos $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Ca(H_2O)_6^{2+}$ y $H(H_2O)^+$.

Los iones acuametálicos tales como $Fe(H_2O)_6^{3+}$ y $Al(H_2O)_6^{3+}$ son ácidos; es decir son donadores de protones. La adición de una sal de Fe(III) o Al(III) al agua en concentraciones inferiores al límite de solubilidad del hidróxido metálico da lugar a la formación de monómeros, dímeros.

A continuación se presentan reacciones típicas:



de esta forma se ve porque son de origen ácido estos iones metálicos.

La adición de Al(III) y Fe(III) al agua es similar a una titulación ácida del agua.

II.13 SELECCIÓN DEL COAGULANTE

La selección del tipo óptimo de coagulante, así como su dosificación, se determinan experimentalmente para cualquier tipo de agua.

La concentración coloidal, pH, y alcalinidad del agua residual pueden controlar la eficiencia de coagulantes tales como Al(III), Fe(III) y cal. Además estos coagulantes químicos pueden operar de dos formas, una de ellas caracterizada por una estequiometría y posible sobredosificación, otra es en la cual la dosificación de coagulante disminuye al aumentar la turbidez y la sobredosificación no puede tener lugar.

Cuando se utilizan polímeros aniónicos para desestabilizar coloides negativos la teoría y la práctica indican que los iones metálicos deben estar presentes, natural o por adición directa.

Es un trabajo difícil y requiere mucho tiempo para encontrar las condiciones específicas (pH, concentración de Ca^{2+} , peso molecular, fuerza iónica, etc.) bajo las cuales los compuestos aniónicos puedan actuar como coagulantes para un agua determinada.

Sin embargo una vez que se han determinado estas condiciones los polímeros aniónicos son coagulantes eficientes y económicos.

Los polímeros orgánicos sintéticos, catiónicos o no-iónicos, pueden resultar eficientes para aguas de baja turbidez, es decir aguas con concentraciones bajas de partículas coloidales, la adición de más material coloidal en forma de ayuda de coagulante, por ejemplo la bentonita puede aumentar eficacia de estos polímeros, alternativamente Fe(III) o Al(III) pueden utilizarse junto con estos polímeros.

II.14 TRATAMIENTO Y ESTABILIZACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE CONTENIDO EN MATERIALES DE DESECHO.

Para estabilizar los desechos, es necesario convertir el Cr^{6+} a su forma trivalente Cr^{3+} , un tratamiento es utilizando el sulfato ferroso amoniacal (FAS) como agente reductor.

Con el FAS la cinética de reacción es suficientemente rápida, en medios neutros y en rangos de pH alcalinos.

Con otros agentes reductores como el metabisulfito de sodio o el sulfato ferroso, es necesario primero ajustar el pH alrededor de 2.0 para que la reacción de reducción se lleve en un tiempo razonable. Por pruebas realizadas se sabe que el material de desecho contiene alrededor de 6000 mg/kg de Cr^{6+} con un pH 11 reaccionando con varias dosificaciones de FAS a pH de 4.5 Y 7.0.

La reacción se realiza completamente después de 3 días y selectiva para Cr^{6+} .

El cromo hexavalente residual y la concentración de cromo total estarán por abajo de 100 mg/kg en el desecho, que corresponde al límite de toxicidad de 5 mg/l.

El uso del cromo como material industrial teniendo una antigüedad de 100 años, utilizado principalmente para evitar la corrosión en los metales.

El descubrimiento de la adición de cromo con aceros en combinación con otros elementos, alargando la vida de servicio de el metal, además el recubrimiento de cromo es atractivo y agradable, utilizado en grandes cantidades en muchos productos.

Este descubrimiento contribuyo a elaborar colores y pigmentos producidos por el cromo, incrementando el uso de este metal.

La producción de cromo y compuestos de cromo incluyendo la extracción de este metal y la subsecuente purificación para varios usos.

El desecho de materiales son generados durante la producción del metal y sus aleaciones, en el uso de soluciones de cromo.

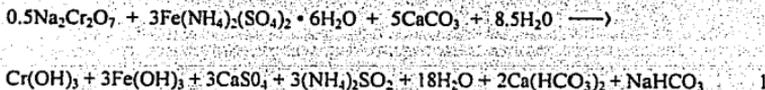
El cromo puede existir de varias formas siendo la más tóxica la forma hexavalente Cr^{6+} utilizado como materia prima en el proceso de galvanoplastia, encontrándose comúnmente como subproducto en muchos desechos materiales.

Caso de estudio.

El uso de un agente reductor para convertir cromo hexavalente a la forma trivalente se practica ampliamente en tratamientos industriales de aguas residuales.

Metcalf y Eddy, investigaron la posible estabilización del cromo hexavalente contenido en suelos, utilizando los siguientes agentes reductores, metasulfito de sodio (NaHSO_3), sulfato ferroso (FeSO_4), y sulfato de amonio ferroso ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o (FAS).

La reacción global estequiométrica para la reducción de cromo con FAS es representada como sigue.



En la reacción 1, el CaCO_3 representa la alcalinidad presente en el material de desecho, que es consumido durante la reducción.

Pruebas de reducción

Analizando la fig. 3 a la 5 la utilización de FAS como agente reductor, la reacción se realiza completamente después de 3 días, siendo cuantitativa a niveles bajos de cromo hexavalente eliminado.

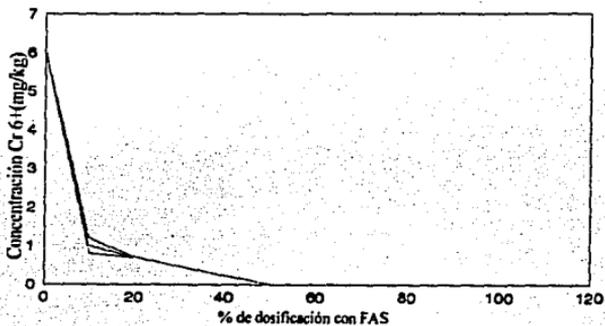


FIGURA 3
Pruebas de tratamiento con FAS después de 3 días

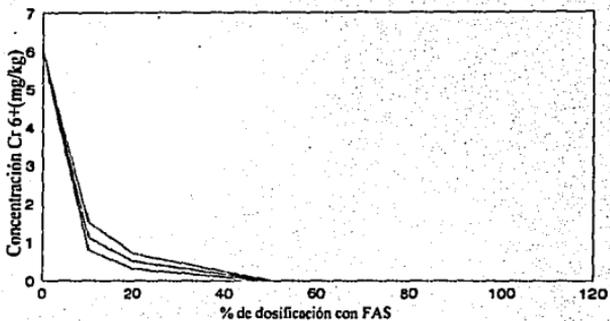


FIGURA 4
Pruebas de tratamiento con FAS después de 7 días

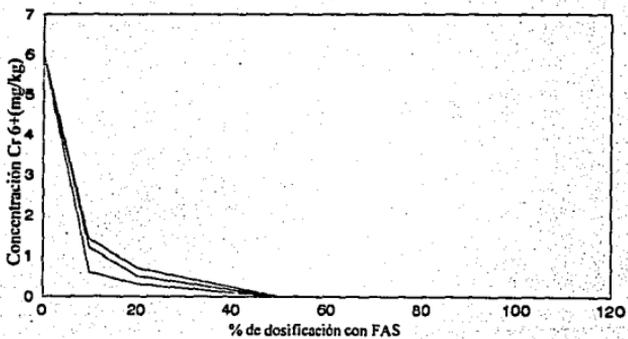


FIGURA 5
Pruebas de tratamiento con FAS después de 10 días

Las figs. 6 a la 8 muestran los mismos resultados pero a bases diarias.

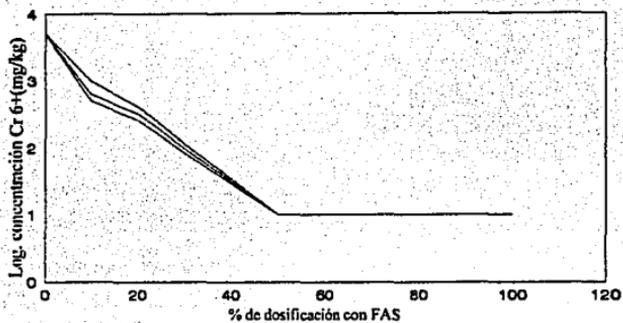


FIGURA 6
Pruebas de tratamiento con FAS: grafica semilog y resultados después de 3 días

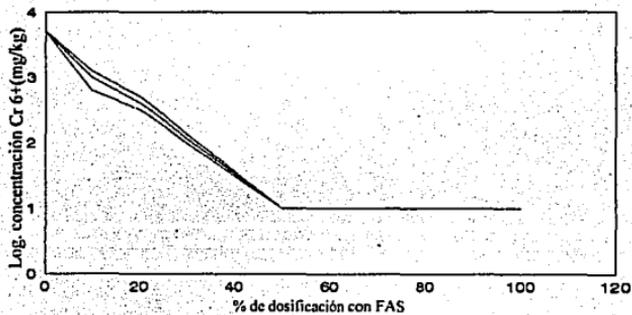


FIGURA 7
Pruebas de tratamiento con FAS: grafica semilog y resultados después de 7 días

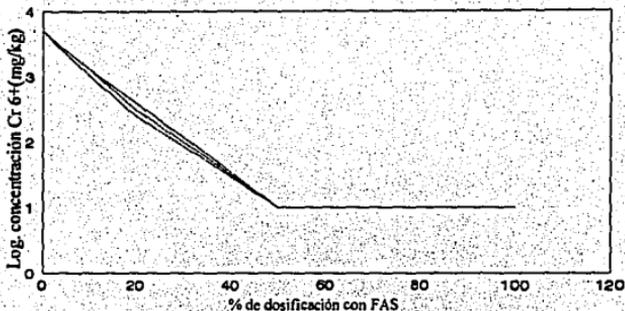
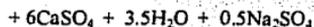
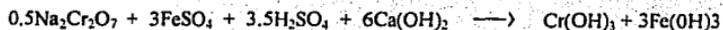


FIGURA 8
Pruebas de tratamiento con FAS: grafica semilog y resultados después de 10 días

Una alternativa es usar el bisulfito de sodio o sulfato ferroso, estos reactivos son capaces de producir la reacción de reducción requerida, aunque de pruebas adicionales, no existe confiabilidad en estos reactivos, debido que primero requiere reducir el pH a valores cercanos a 2.0 y posteriormente neutralizar el exceso de ácido.

La estequiometría global para la reducción de cromo hexavalente incluyendo una preacidificación y una posneutralización, basadas en ácido sulfúrico, sulfato ferroso y reactivos limitante es.



2

La reacción de alcalinidad en el material de desecho, utilizando cerca de 50000 mg/Kg de CaCO_3 , esta reacción esta dada como sigue.



Se recomienda utilizar solo el ácido requerido, para evitar excesos no necesarios que pueden ser peligrosos y hasta costosos.

Un número alto de desechos peligrosos debido a su toxicidad, son presentados en la tabla

I

TABLA I

DESECHOS PELIGROSOS CONTENIENDO CROMO HEXAVALENTE

Industria	Tipo de desecho
Galvanoplastia	Aguas residuales (tratamiento de lodos)
Revestimiento de aluminio	Aguas residuales (tratamiento de lodos)
Pigmentos inorgánicos	Aguas residuales (tratamiento de lodos)
-Amarillo de cromo	Aguas residuales (tratamiento de lodos)
-Anaranjado de cromo	Aguas residuales (tratamiento de lodos)
-Naranja de molibdato	Aguas residuales (tratamiento de lodos)
-Amarillo zinc	Aguas residuales (tratamiento de lodos)
-Verde cromo	Aguas residuales (tratamiento de lodos)

-Zinc primario	Aguas residuales (tratamiento de lodos)
Pigmentos inorgánicos	
-Verde oxido de cromo	Residuos calcinados
Refinación de petróleo	DAF flotantes
Refinación de petróleo	Sólidos en aceites derramados
Refinación de petróleo	Limpieza de lodos de intercambiadores
Refinación de petróleo	Separador de lodos API
Hierro y acero	Emisión de polvos
Plomo secundario	Emisión de polvos
Aleaciones	
-Silicon Fe-Cr	Emisión de polvos
-Fe-Cr	Emisión de polvos
Hierro y acero	Licor de salmuera
Plomo primario	Sólidos estancados

II.15 ELIMINACIÓN DE CROMATO DE DESECHOS ACUOSOS POR REDUCCIÓN CON ION FÉRRICO.

Los cromatos son usados generalmente para una gran cantidad de procesos industriales como; galvanoplastia, tenerías, agua de enfriamiento, producción de pulpa (pasta de papel), minerales y refinerías de petróleo (1).

Los cromatos Cr(VI) son oxidantes fuertes y son tóxicos para plantas (2) y animales (3).

Actualmente el límite para disolver cromo en el agua es de 0.052 mg/l, nivel que es requerido para las industrias en sus descargas al medio ambiente (4).

La química existente y procesos de tratamiento electroquímicos para concentraciones bajas de Cr(VI), incluyendo la reducción acuosa de Cr(VI) a Cr(III), ajustando el pH de la solución cercano al neutro, para precipitación de Cr(III) ver tabla II.

En la tabla II se pueden observar un número de reductores químicos para convertir Cr(VI) a Cr(III), incluyendo compuestos férricos Fe(II), electrodos férricos(5-7,9-14), H_2O_2 y compuestos de sulfuro (15), este último no incluido en la tabla solo se da la referencia

El tiempo requerido para eliminar Cr(VI) acuoso por los métodos planteados en la tabla III, es determinado por la reactividad del Fe (II).

Reactivos usados en el cual el Fe(II) es disuelto lentamente como es la magnetita (5), sulfuros férricos(6), o partículas de ion ferroso requieren de 15 min. y hasta 6 hrs., a

pH ácidos y en algunos casos temperaturas elevadas, e incrementando la cantidad y proporción en la solución (Tabla II).

Reactivos de alta solubilidad como las sales de Fe(II) (9-12, 14) como es $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ es usado por producir cantidades altas de Cr(VI) acuoso reducido, este método requiere también que la solución sea calentada de 40-90 °C (9-10), siendo difícil de realizar y costoso para un tratamiento de un proceso industrial.

Fuji (12) describe un método simple que incluyen la adición de sales solubles de Fe(II), reportando por ser rápida la reducción estequiométrica del Cr(VI) acuoso entre pH 4.5 y 8.5.

Los iones Fe(II) acuosos son rápidamente oxidados, disolviendo oxígeno, en soluciones que estén en equilibrio con aire-oxígeno (presión parcial $\text{O}_2 = 0.2 \text{ atm.}$) con alto pH, alrededor de 6.5 - 7.0 (15).

Tamura(16) reporta que la presencia de iones fosfato o fluoruro aceleran la oxidación acuosa (oxigenación por oxígeno disuelto) de Fe(II) en soluciones ácidas (tabla II).

TABLA II

REACTIVOS REDUCTORES, CONDICIONES Y EFICIENCIAS DE PROCESOS DE TRATAMIENTO PARA ELIMINAR Cr(VI), PARA DIFERENTES DESECHOS.

Referencia	Reductor	pH de Reducción	pH de pp' n	T (°C)	Cr	Eficiencia ^a	Comentarios
5	Magnetita + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6 - 8	6 - 8	nr	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	1 - 1.2	La magnetita es un reductor poco efectivo sin FeSO_4 , pero intensifica la precipitación.
6	Sulfatos de Fe.	4.5 - 7	5.5	nr	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	nr	Los sulfatos de hierro pueden terminarse rápidamente; necesitando mas de una hora para

						reducir 15 ppm de Cr(VI) por 200 g. de pirita: el pH baja por dilución de pirita.	
7	Partículas de Fe.	2.7 - 3.5	6.3	nr	Cr(OH) ₃	nr	Las partículas de hierro deben de ser lo mas puras, bajo pH, campo magnético, y mezcla necesaria para la reducción del Cr(VI) en 15 min., adición de una base para precipitar el Cr(III).
8	H ₂ O ₂	1.5	8 - 9	25	Cr(OH) ₃	1 a pH 1.5	pH bajos, mezclas, y adición muy lenta de H ₂ O ₂ requerida para obtener la reducción estequiométrica, el exceso de H ₂ O ₂ puede oxidar el Cr(III).
9	S ²⁻ + sales de Fe(II)	7 - 8.0	1.8 - 3.0	40 - 60	Cr(OH) ₃	1.7 - 2.7	Requiere calentamiento, las soluciones de sulfato son de alto peligro, pH bajos de 1.8 - 3.0 la precipitación puede no llevarse a cabo, promoviendo la disolución de sólidos de Cr(III).
9	Lodos ferrosos 1 mol FeSO ₄ + 1.7 mol NaOH	10 - 12	10 - 12	40 - 60	Cr(OH) ₃	3 - 5	Requiere calentamiento; a pH altos, la oxigenación de Fe(II) reduce la eficiencia para la reducción de Cr(VI); la solubilidad de Cr(OH) ₃ aumenta a pH mayor de 11.0
10	Salas ferrosas	6 - 10	7 - 13	40 - 95	Fe - Cr	2 - 200	Calentamiento, agitación, se requieren condiciones anaerobicas, se necesitan más de 6 hrs., para precipitar.
11	FeSO ₄	7.5	nr	nr	Cr(OH) ₃	nr	Alto peso molecular de los coagulantes que se utilizan para promover la precipitación, la concentración de Cr se determinan por métodos electroquímicos.
12	Salas de Fe.	4.5 - 8.5	4.5 - 8.5	nr	Cr(OH) ₃	1.0	Control del potencial redox de -50mv a -150mv
13	Electrodo de Fe	4.5 - 5.8	nr	nr	Cr(OH) ₃	nr	Efectivo para rangos de pH reducidos; el tiempo de vida es limitado.
14	FeSO ₄ + Reducción electrolítica	3	nr	nr	nr	nr	Es eficiente la reducción en soluciones ácidas, la adición de una base es necesaria para precipitar Cr(III).

- La eficiencia es definida como la cantidad estequiométrica de Fe(II), requerida para producir una reducción completa de Cr(VI), 3 moles de Fe(II) a 1 mol de Cr(VI).
- Reportar 2 métodos de tratamiento.
- Indican cantidades no reportadas.

REACCIÓN ESTEQUIOMETRICA

La reducción de Cr(VI) acuoso por Fe(II) puede describirse por la siguiente reacción global.



Esta reacción se lleva a cabo completamente de 1 - 2 min. por lo tanto los resultados son efectuados en función de la estequiometría de la reacción, definiendo la relación molar de Fe(II) acuoso oxidado a Cr(VI) acuoso reducido.

La figura 9 muestra la relación molar determinada experimentalmente después de 5 min. de reacción, en soluciones con sulfato oxigenado, perclorato, cloruro, fluoruro, soluciones de nitrato y en soluciones de sulfato desoxigenado.

Dada la estequiometría de la reacción 1, la relación de 3 moles de Fe(II) oxidado a 1 mol de Cr(VI) reducido es predicha, esta relación es mostrada como la línea interrumpida en la figura 9, esta misma figura muestra en la relación molar de 3 las soluciones oxigenadas tienen un rango de pH de 2.0 - 10.0, y para soluciones oxigenadas el pH está alrededor de 11.5.

Para pH altos, la relación molar de 3 es desviada significativamente como se puede observar, indicando que la reducción de Cr(VI) por iones Fe(II) no es estequiométrica bajo condiciones alta de alcalinidad.

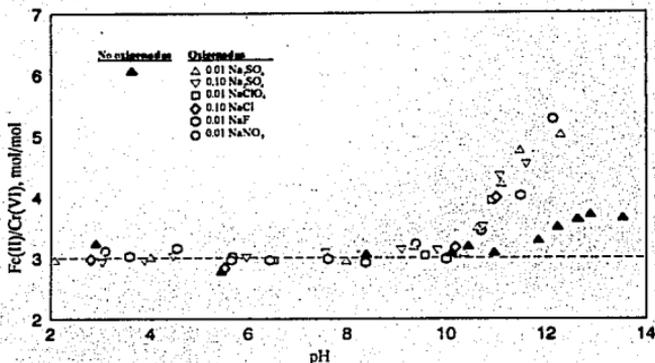


FIGURA 9
RELACIÓN MOLAR DE Fe(II) OXIDADO A Cr(VI) REDUCIDO DESPUÉS DE 5 MIN. DE REACCIÓN, EN FUNCIÓN DEL pH Y COMPOSICIÓN IÓNICA DE SOLUCIONES OXIGENADAS Y NO OXIGENADAS A 25 °C

En otras soluciones oxigenadas conteniendo fosfatos 10^{-4} M la relación molar relativa muestra en la figura 10 desviaciones, analizando; para concentraciones altas de fosfatos, la relación molar se desvia de el valor de 3.0 predicho, bajando progresivamente el pH, la figura 12 muestra resultados de soluciones de fosfato 10^{-3} y 10^{-2} M.

Así al incrementar la relación molar sobre 3.0 (fig.9 y 10) bajo condiciones de pH alto y concentraciones altas de fosfatos, puede causar una de las tres posibilidades siguientes.

- 1.- La pérdida de Fe(II) acuoso, por precipitación.
- 2.- Una disminución en la relación de reacción entre Cr(VI) acuoso y Fe(II) acuoso.
- 3.- Una aceleración de la relación de oxidación de Fe(II) acuoso por el oxígeno disuelto.

Espenson-King (17) y Westheimer (18) estudiaron la cinética química, caracterizando la proporción determinando la etapa para la reducción acuosa del Cr(VI) por el Fe(II) como una reacción dentro de un lecho, esta reacción puede llevarse generalmente incrementando el pH, porque hidrolizando los reactivos promueve la transferencia de electrones, los iones ferrosos llegan a ser más hidrolizados cuando el pH es incrementado, sobre el rango donde la reacción no es estequiométrica (fig.9,10), excepto el CrO_4^{2-} que es la especie Cr(VI) la dominante en toda la solución a pH de 6.2 (19).

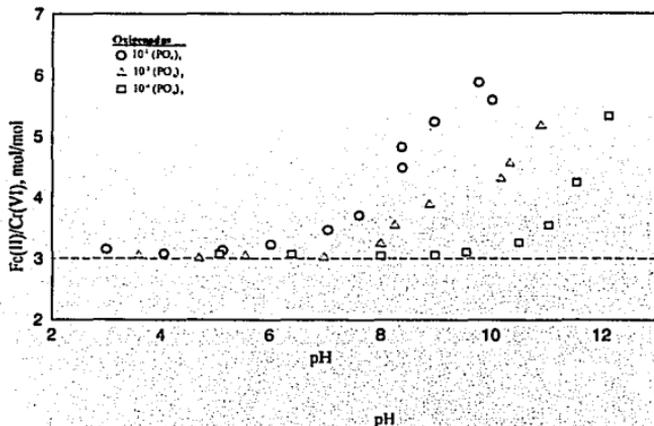


FIGURA 10
RELACION MOLAR DE Fe(II) OXIDADO A Cr(VI) REDUCIDO DESPUES DE 5 MIN. DE REACCION, EN FUNCION DEL pH PARA TRES CONCENTRACIONES DE FOSFATO TOTAL EN SOLUCIONES OXIGENADAS A 25 °C.

En la caracterización básica entre las reacciones del Cr(VI) y Fe(II), la reacción comenzará cuando se incremente el pH por lo cual incrementará la hidrólisis del ion Fe(II), causando una disminución en la relación de la reacción.

Consecuentemente, se espera que el cambio de la relación relativa como una función del pH causado por una disminución de la reactividad del ion Fe(II) acuoso oxidado por el oxígeno disuelto.

Esta reacción se puede describir como:



La relación de la reacción es mostrada en la figura 11 en términos del tiempo de vida media del Fe(II) acuoso, como un función del pH de la solución expuesta al aire.

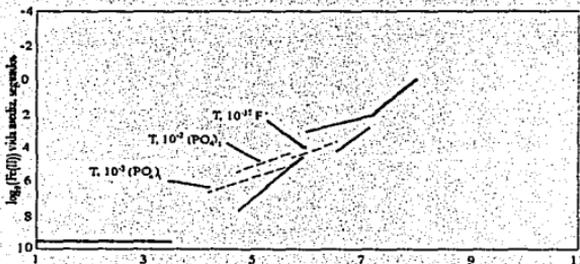


FIGURA 11 Tiempo de vida media de Fe(II) acuoso como una función de pH a 25°C calculado por oxidación de oxígeno disuelto, para fluoruro y fosfato total.

Usando la estequiometría de la reacción 1 y 2, la cantidad de Cr(VI) reducido y oxígeno disuelto consumido dados en la tabla III se puede obtener del 90 - 100 % de Fe(II) total oxidado, también muestra que al incrementar el consumo de oxígeno disuelto

corresponde a un incremento en la cantidad de Cr(VI) reducido, a las condiciones de reducción de Cr(VI) no estequiométrica.

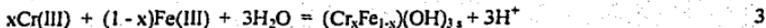
TABLA III
OXIDACIÓN DE Fe(II) POR AIRE, EN SOLUCIONES DE Cr(VI)

mol x 10 ⁵					
pH	Cr(VI) reducido	O ₂ consumido	Fe(II) Oxidado observado	Fe(II) Oxidado calculado ^a	Fe(II) Ox./ Cr(VI) Red.
Sulfato 10 ⁻² M					
3.0	6.34	0.0	19.2	19.0	3.03
10.0	6.34	0.06	19.2	19.0	3.03
11.0	5.28	0.34	19.2	17.2	3.64
12.0	3.90	1.88	19.2	19.2	4.92
Fosfato 10 ⁻² M					
5.0	6.26	0.0	19.2	18.8	3.07
7.0	5.85	0.38	19.2	17.6	3.28
8.5	4.39	1.31	19.2	18.4	4.37
10.0	3.49	2.19	19.2	19.2	5.5

^aCalculado para cantidades medidas de Cr(VI) reducido y O₂ consumido. 1 mol de Cr(VI) oxidan 3 mol de Fe(II) (ecuación 1) y una mol de O₂ oxidan 4 mol de Fe(II) (ecuación 2). Por esto el Fe(II) total oxidado es calculado como: Fe(II) oxidado = 3Cr(VI) reducido + 4O₂ consumido.

PRECIPITACIÓN DE CROMO REDUCIDO

Los productos de la reducción de la reacción 1 son precipitados como hidróxidos sólidos, en soluciones ligeramente ácidas o básicas dependiendo de las concentraciones de la solución, de la siguiente reacción general.



Donde x puede variar de 0 a 1

El hidróxido de cromo (III) sólido, y el $(\text{Cr,Fe})\text{(OH)}_3$, la precipitación es rápida en soluciones moderadamente ácidas o alcalinas, esperados para controlar la solubilidad.

En la tabla IV analiza precipitados en sulfato 10-1y soluciones con cloruros. La composición media indica precipitados conteniendo completamente de Fe(III) y sólidos de hidróxido de Cr(III), aunque estos sólidos tienen bajos porcentajes la relación molar de Fe(III) a Cr(III) esta cercana a 3.0, esperado por la estequiometría de la reacción 1.

La estequiometría de la reacción 1 y la composición elemental mostrados en la tabla IV puede predecirse que la fracción molar de Cr(III)) en la solución de hidróxidos sólidos, formados en soluciones ácidas es de 0.25 .

Dando la siguiente composición sólida $(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})\text{(OH)}_3$, la fracción 0.25 de Cr en la solución sólida puede no ser siempre el producto de la reducción de Cr(VI) por el Fe(II), dependerá de la composición de la solución y de la fracción molar que puede variar con el tiempo.

TABLA IV

Contenido de Fe y Cr para precipitados de hidróxido wt %

pH	Fe(OH) ₃	Cr(OH) ₃	total	Fe/Cr mol/mol
10^{-1} M Na ₂ SO ₄				
3.91	75.2	27.1	102.3	2.6
4.52	72.3	17.2	89.5	3.9
5.19	69.4	21.6	91.0	3.0
6.19	72.7	24.2	96.7	2.8
7.70	75.2	25.0	102.2	2.8
8.60	74.6	24.6	99.2	2.8
9.72	75.8	25.0	100.8	2.8
10^{-1} M NaCl				
4.81	74.4	23.8	98.2	2.9
5.41	73.8	25.8	99.6	2.7
10.30	77.3	25.6	102.9	2.8
11.06	80.4	26.3	106.7	2.8

La velocidad de oxigenación del Fe(II) es directamente dependiente de la concentración de oxígeno disuelto.

Tamura (16) observó que la presencia de fosfatos y iones fluoruro causan una disminución en la velocidad de la oxigenación de Fe(II) acuoso por el oxígeno disuelto.

Las velocidades calculadas por Tamura para concentraciones de fosfato 10^{-2} y 10^{-3} y para soluciones de fluoruro $10^{-1.5}$ M, están mostradas por las líneas discontinuas en la figura 11.

De cualquier modo la reducción del Cr(VI) cuando no es estequiometrica, la reacción entre el Cr(VI) y la concentración de oxígeno disuelto disminuirá, estas disminuciones pueden observarse en la tabla III en términos de las cantidades de Cr(VI) reducido y oxígeno disuelto consumido.

II.16 TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES RESIDUALES CON CROMATOS.

El intercambio iónico pueden aplicarse en ciertas operaciones industriales cuando es preciso eliminar ciertas impurezas iónicas.

El tratamiento de estas aguas industriales por intercambio iónico es complicado cuando existen materiales o condiciones que pueden obstruir, atacar e impurificar las resinas, con las resinas sintéticas se resiste el ataque químico y térmico. Las resinas de poliestireno con divinilbenceno son resistentes al desgaste físico y químico y son insolubles para la mayoría de disolventes orgánicos e inorgánicos incluyendo ácidos minerales y bases.

Elevadas concentraciones de agentes oxidantes tales como el ácido nítrico pueden ocasionar efectos deteriorantes al atacar a la resina en los puntos vulnerables de

recitación, en cuanto a la estabilidad térmica, la mayor parte de las resinas son estables a 100 °C y temperaturas superiores.

Como se indicó anteriormente, una aplicación importante del intercambio iónico es para la recuperación de metales valiosos a partir de aguas industriales residuales.

La figura 12 muestra un ejemplo para la recuperación del cromo hexavalente (Cr^{6+}) en el agua residual de una industria de cromados. El agua residual alimenta primeramente a un cambiador catiónico para eliminar metales extraños tales como el hierro, cobre, zinc, níquel y cromo trivalente. El cromo hexavalente presente como CrO_4^{2-} pasa a través del cambiador catiónico y se elimina en un cambiador aniónico. El efluente a la salida del cambiador aniónico es agua desmineralizada útil para uso.

Para recuperar el Cr^{6+} , el cambiador aniónico se regenera con hidróxido sódico y se libera CrO_4Na_2 .

Esta solución de CrO_4Na_2 pasa a través de otro cambiador catiónico, en el cual se intercambia el sodio por hidrógeno, obteniéndose una solución de ácido CrO_4H_2 para recuperar.

Algunas aguas industriales procedentes de estas industrias son muy ácidas y es necesario diluirlas para evitar la destrucción de la resina. La concentración de cromo en la solución de alimentación no debe sobrepasar 119 g CrO_4^{2-} / litro para la mayor parte de resinas.

La regeneración de las resinas para este tipo de aplicaciones es mucho mayor que para las resinas catiónicas utilizadas en el ablandamiento del agua para eliminar los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , a causa del ion común H_3O^+ presente en estas aguas residuales ácidas.

Por ejemplo, en el periodo de regeneración se utilizan hasta 400 g de ácido sulfúrico por litro de resina utilizada en la recuperación del cromato.

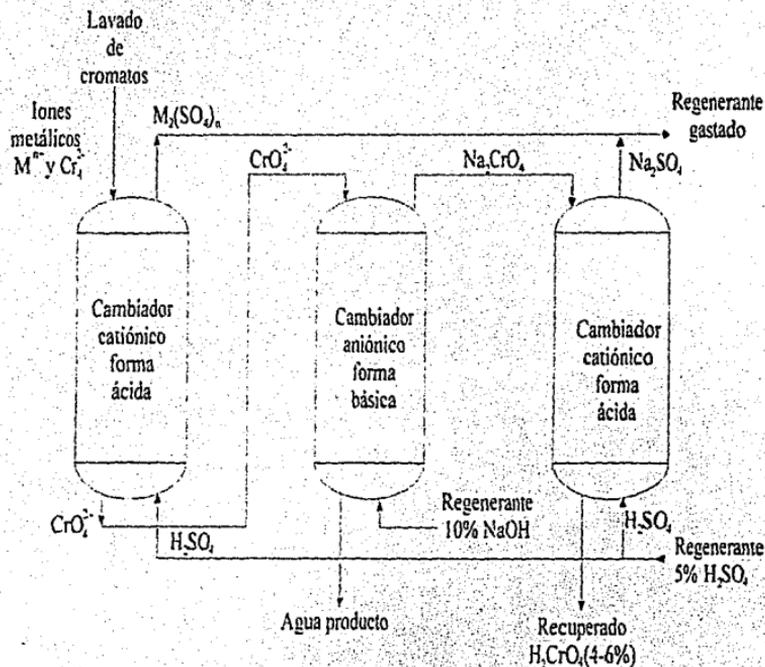


Diagrama del tratamiento del agua residual de una industria de cromatos y recuperación del cromo por intercambio iónico

Figura 12.

II.17 MÉTODOS DE PREPARACIÓN.

Preparación de una resina catiónica por polimerización de molécula orgánica neutra seguida por la adición de grupos funcionales polimerización del estireno y reticulación con divinilbenceno seguida por sulfonación figura 13.

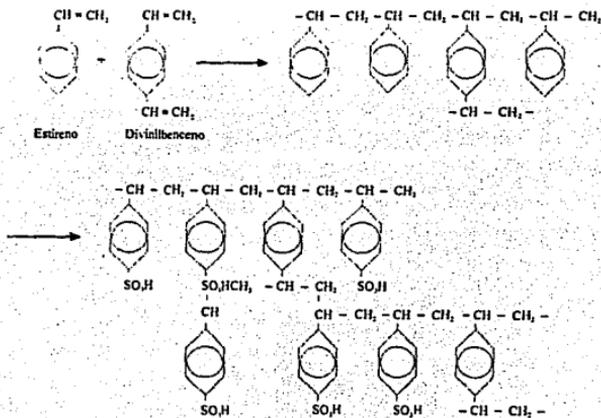


Figura 13

CAPITULO III

III.1 DISEÑO EXPERIMENTAL.

El efluente a tratar es el de una industria curtidora de pieles, situada en el D.F. donde la principal impureza contenida es el cromo , además de materia orgánica suspendida la cual hace que la calidad del agua sea muy difícil de tratar.

El muestreo del agua se realizo a la descarga del tanque de almacenamiento, cada 2 horas , para obtener una muestra representativa de 24 horas.

El gasto diario para el efluente es de 3000 l/día.

Utilizando el método de coagulación se realizaron pruebas para encontrar la mejor alternativa, bajo condiciones de operación adecuadas al proceso..

III.2 PRUEBAS DE COAGULACIÓN

Se realizaron 22 pruebas a diferentes condiciones de operación como lo muestra la tabla V, de donde la prueba numero 21 resulto la mejor alternativa, en esta prueba se realizaron con 500 ml de muestra, pero manteniendo la cantidad de reactivo que se adiciono a una muestra de 1000 ml.(prueba numero 6 y 20).

En esta prueba se observo inmediatamente la reacción de coagulación y formaciones de pequeños floculos los cuales se iban sedimentando rápidamente , y el sobrenadante bien clarificado.

La interfase entre el sobrenadante y el sedimento se hace más angosto , por tanto el sedimento resultante se hace más compacto.

Por lo cual el agua resultante de esta prueba se tomara , para analizarla en el tratamiento.

TABLA V
Pruebas de coagulación.

No.	ml de muestra	ml de NaOH	ml de $Al_2(SO_4)_3$	ml de AP-30	pH inicial	pH final	OBSERVACIONES
1	100	-----	-----	-----	9.5	9.5	Ligeros sedimentos
2	100	1	10	-----	9.5	11.5	Existe una buena clarificación pero el tiempo de sedimentación mayor a 1 hr.
3	100	1.50	10	-----	9.5	11.5	Buena clarificación con tiempo e sedimentación mayor a 1 hr.
4	100	-----	7	-----	9.5	6.5	A pH ácidos el agua presenta una turbidez excesiva.
5	1000	15	100	-----	9.5	11.5	Agua clarificada con tiempo de sedimentación mayor a 10 hrs.
6	1000	15	100	2	9.5	12.2	Al adicionar el polímero la coagulación se hace rápida, con mejor clarificación y tiempo de sedimentación menor a 1 hr.
7	100	-----	5	-----	12.2	10.0	Poca clarificación con tiempo de sedimentación menor a 1 hr.
8	100	-----	1	2	12.1	11.6	en esta muestra el agua quedo totalmente turbia no se checo tiempo de sedimentación.
9	100	-----	2	2	12.1	10.0	Idem
10	100	-----	3	1	12.1	10.5	Idem
11	100	-----	3	---	12.0	10.5	La clarificación fue muy poca no se checo tiempo de sedimentación
12	100	-----	4	-----	12.0	10.5	Idem
13	100	-----	5	-----	12.0	10.5	Idem
14	100	-----	10	---	12.0	12.5	Buena clarificación, con sedimentos esponjosos. Tiempo de

							sedimentación mayor a 1 hr.
15	100	---	8	---	12.0	12.5	Buena clarificación. Tiempo de sedimentación mayor a 1 hr.
16	100	---	7	0.1	12.0	12.5	Agua turbia con sedimento esponjoso. Tiempo de sedimentación mayor a 1 hr.
17	1000	---	90	---	12.0	12.5	Buena clarificación, tardado el tiempo de sedimentación mayor a 1 hr.
18	100	---	8	1.2	12.0	12.2	Buena clarificación con tiempo de sedimentación rápida menor a 1 hr.
19	1000	15	90	---	8.5	12.2	Buena clarificación y sedimentación rápida menor a 1 hr.
20	1000	15	50	2.0	8.5	12.2	Buena clarificación y sedimentación rápida menor a 1 hr.
21	500	15	100	2.8	10.7	12.2	Mejor clarificación y sedimentación mayor a 1 hr.
22	500	10	75	2.8	10.5	11.2	Buena clarificación y sedimentación algo lenta mayor a 2 hrs.

III.3 SECUENCIA DE COAGULACIÓN Y CALCULO DE FLUJOS

REALES

De las pruebas de coagulación la muestra numero 21 se tomara como base para los cálculos de flujos reales.

$$\text{pH muestra} = 10.7$$

$$\text{vol. muestra} = 500 \text{ ml.}$$

$$\text{Vol. NaOH} = 15 \text{ ml.}$$

$$\text{Vol. Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 100 \text{ ml.}$$

$$\text{Vol. polimero} = 2 \text{ ml.}$$

La adición de reactivos a la muestra se llevo a cabo como se enlisto anteriormente.

Vol. total = 617 ml.

Se observo que al agregar el NaOH inmediatamente se comienzan a formar grumos.

Al agregar el sulfato de aluminio y el polímero, rápidamente comienza el proceso de coagulación y por tanto una sedimentación inmediata.

Tiempo de sedimentación 1 hr.

Después del tiempo de sedimentación se midieron los siguientes volúmenes.

vol. de sedimentos = 225 ml.

vol. de interfase = 25 ml

vol. de sobrenadante = 400 ml.

pH final = 11.2

Vol. total = 650 ml.

Después de aproximadamente 12 hrs. el sedimento se hace más compacto llegando a bajar hasta 10 ml. más o sea que llega a medir 215 ml.

Para fines de calculo del diseño de equipo se toman los valores para una hora de sedimentación.

El volumen de la interfase es de 25 ml. como máximo ya que al separar el sobrenadante después de los 400 ml., comienzan a dispersarse algunos sedimentos.

Tomando los volúmenes anteriores como base, para calcular los volúmenes reales, que serán para un gasto de 3000 l/día.

Volumen total de reactivos más el volumen total de agua residual.

Vol. NaOH = 90 litros.

Vol. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ = 600 litros

Vol. Polímero = 12 litros

Vol. agua = 3000 litros

Vol. total = 3702 litros

En función del volumen total tenemos las siguientes relaciones de volúmenes parciales.

Vol. sobrenadante = 2278 litros

Vol. interfase = 142.4 litros.

Vol. sedimento = 1281.6 litros.

Vol. total = 3702.0 litros.

Por tanto del volumen total, se tiene que tener un tanque de coagulación de 4000 litros.

Para el tanque de separación, de sobrenadante o neutralización tenemos lo siguiente.

Vol. sobrenadante = 2278 litros.

Para neutralizar 1 litro de sobrenadante se tiene que agregar 84 ml. de H_2SO_4 1 N.

Por lo cual para neutralizar todo el sobrenadante se tiene un volumen de:

Vol. H_2SO_4 = 190 litros

Vol. total = 190 litros + 2278 litros

= 2468 litros.

Se puede calcular un tanque para 2500 litros, pero para mayor seguridad se calculara un tanque para 2600 litros.

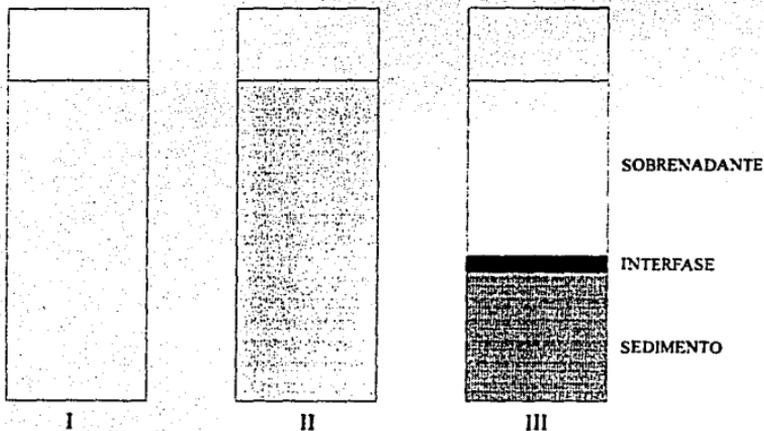
El tanque de NaOH para 100 litros.

El tanque de sulfato de aluminio, para 700 litros.

El tanque para ácido sulfúrico de 200 litros.

Como la cantidad de polímero es pequeña se podrá agregar con algún recipiente adecuado.

La secuencia de coagulación se puede observar en la figura 14.



- | | | |
|------|---|--------|
| I. | MUESTRA | 500 ml |
| II. | MUESTRA | 500 ml |
| | NaOH 6N | 15 ml |
| | comienzan a formarse grumos. | |
| III. | MUESTRA | 500 ml |
| | NaOH 6N | 15 ml |
| | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ al 5% | 100 ml |
| | Polímero complex AP-30 al 1% | 2 ml. |
| | El proceso de coagulación y sedimentación se nota inmediatamente. | |

Figura 14
SECUENCIA PARA LA DETERMINACIÓN ÓPTIMA EN LA DOSIFICACIÓN DE REACTIVOS.

III.4 MATERIALES Y MÉTODOS

III.4.1 REACTIVOS COAGULANTES:

Sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ al 5%

Polimero complex AP-30.

Hidróxido de Sodio 6N.

Ácido sulfúrico 1N.

Reactivos para determinar cromo.

Agua Bidestilada.

Permanganato de potasio $KMnO_4$

Ac. Nítrico HNO_3 conc.

Ac. Sulfúrico H_2SO_4 conc .

Ind. Naranja de Metilo.

Dicromato de Potasio $K_2Cr_2O_7$

Hidróxido de Amonio, NH_4OH

Sodio Azida, NaN_3

Difenil carbazida.

Ac. Fosfórico, H_3PO_4 conc.

Acetona.

III.4.2 MATERIAL DE LABORATORIO.

4 vasos de pp. de 250 ml.

4 vasos de pp. de 100 ml.

- 4 matraces de 150 a 250 ml.
- 1 matraz volumétrico de 1000 ml.
- 8 matraces volumétricos de 100 ml.
- 1 probeta graduada de 1000 ml.
- 1 pipeta graduada de 10 ml.
- 3 pipetas graduadas de 1 ml.
- 1 pipeta graduada de 5 ml.
- 1 pipeta volumétrica de 10 ml.
- 4 embudos de vidrio chicos
- 1 agitador (varilla de vidrio)
- papel filtro poro grueso.
- 1 piseta

III.4.3 APARATOS.

Potenciómetro.

0 - 14 Unidades de pH.

Espectrofotómetro.

0 - 100% de transmitancia.

Balanza analítica.

50 - 200 g.

Parrilla eléctrica.

10 - 200 C

III.5 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE CROMO.

III.5.1 PREPARACIÓN DE REACTIVOS (Utilizar agua bidestilada).

-Solución madre patrón de cromo.

Disolver 141.4 mg de $K_2Cr_2O_7$ en agua y diluir a 1000 ml.

-Solución hija patrón de cromo .

A 10 ml. de solución madre, diluir a 100 ml.

1 ml sol. madre = 50.0 μ g Cr.

1 ml sol. hija = 5.0 μ g CR.

-Solución naranja de metilo.

Disolver 1g. en agua y diluir a 100 ml. Agitando y calentando suavemente, para una mejor mezcla.

-Solución de $KMnO_4$.

Disolver 4 g. en 100 ml de agua.

-Solución sodio azida (NaN_3)

Disolver 0.5 g. en agua y diluir a 100 ml.

Tener cuidado en su manejo, ya que es demasiado tóxico.

-Solución difenilcarbazida.

Disolver 250 mg. de 1-5 difenilcarbazida (1-5 difenilcarbohidrazida) en 50 ml de acetona.

Guardar la solución ya preparada en un frasco de color ámbar para evitar decoloración rápida con el medio ambiente.

Desechar la solución cuando este ya incolora.

-Solución de ac. sulfúrico.

Preparar 250 ml. al 0.2 N.

-Una piseta con agua bidestilada.

III.6 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA (EFLUENTE)

A una muestra de aproximadamente 150 ml. se acidifica a un pH menor de 2 con ácido nítrico si es necesario filtrar, en nuestro caso se tuvo que filtrar ya que la muestra presentaba demasiadas impurezas.

Solo para preparar la curva de calibración, la muestra hija patrón de cromo esta libre de impurezas.

III.7 DETERMINACIÓN DE CROMO.

III.7.1 CURVA DE CALIBRACIÓN. A una muestra de solución hija patrón de cromo ya tratada, se toman alícuotas de 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 16 ml., en un matraz erlenmeyer de 250 ml. para cada muestra

Añadiendo algunas gotas de naranja de metilo como indicador, observando una coloración roja (frambuesa).

Posteriormente adicionar NH_4OH concentrado hasta el vire de rojo a amarillo.

Agregar algunas gotas de H_2SO_4 concentrado. Se observara que la coloración regresa a rojo, es necesario agregar después de la coloración roja 20 gotas de H_2SO_4 conc. para mantener un exceso.

Adicionar agua bidestilada hasta un volumen total de 40 ml.

Una vez bien agitada la solución en cada uno de los matraces, llevar a ebullición tapando los matraces con un embudo de manera invertida, cuando se alcance la ebullición, bajar cada matraz y agregar 2 gotas de KMnO_4 , hasta obtener un color rojo oscuro, si existiera un desvanecimiento en el color, agregar algunas gotas más para mantener un exceso de KMnO_4 . Calentar por dos minutos más.

NOTA 1: El calentamiento deberá realizarse en una parrilla eléctrica, con regulador de temperatura para evitar calentamientos bruscos, que pueden ser peligrosos, es recomendable agregar algunas perlas de ebullición, el calentamiento debe realizarse con la mayor cantidad de muestras para evitar pérdidas de tiempo.

Agregar 1 ml. de solución de NaN_3 y continuar calentando suavemente, si el color rojo no desaparece completamente después de calentar por 30 min. aproximadamente, añadir otro tanto de solución de NaN_3 , calentando nuevamente hasta que el color desaparezca completamente, una vez que se llega a este punto, dejar enfriar las muestras.

Una vez; frías las muestras añadir 5 gotas de H_3PO_4 conc. agitar bien.

Vaciar cada una de las muestras en vasos de pp. de 100 ml.

NOTA 2 La curva de calibración se puede utilizar para conocer los mg. de cromo para cualquier tipo de agua que contenga este metal(anexo II).

III.8 DETERMINACIÓN DEL COLOR.

Ajustar cada una de las soluciones o muestras a un $\text{pH}=1.0 \pm 0.3$, con solución de H_2SO_4 0.2.N., de preferencia con un potenciómetro, para que la determinación del pH sea más exacta.

Cuando se alcanza el pH deseado vaciar cada una de las muestras en matraces volumétricos de 100 ml. respectivamente, diluir con agua bidestilada hasta el aforo y mezclar homogéneamente

A cada muestra añadir 2 ml. de solución de difenilcarbazida, mezclar bien y esperar de 5 a 10 min. para el desarrollo total del Color.

El color violeta se espera cuando la muestra contenga cromo, que es el característico de este metal.

En caso contrario si se trata de una muestra que no contenga cromo, la coloración no se vera.

NOTA 3: Puede ser que después de la digestión o calentamiento de las muestras existan impurezas, esto es cuando se trabaja con muestras no patrones, por lo cual será necesario filtrar la muestra para poder proseguir con la determinación de color

III.9 MEDICIÓN DEL COLOR.

Con las muestras ya preparadas, se medirá la transmitancia con un espectofotometro.

Seguir las recomendaciones de cada espectofotómetro que se tenga.

III.9.1 CALIBRACIÓN DEL ESPECTOFOTOMETRO.

I.- Ajustar a 100% de transmitancia sin la celda.

II.- Llenar la celda con agua destilada, colocarla y tomar la lectura, la cual será nuestro blanco.

III.- Corregir la lectura con la celda con agua destilada hasta el 100% de transmitancia.

IV.-Continuar con la medida de color o transmitancia de las muestras ya preparadas.

Corrección de la transmitancia.

Transmitancia medida - blanco = transmitancia real.

Como la curva de calibración, debe ser graficada, por absorvancia en función de mg de cromo.

Tenemos que: absorvancia = $-\log_{10} I/I_0$ /transmitancia.

CAPITULO IV

IV.1 RESULTADOS

IV.1.1 PARA EL EFLUENTE

TABLA VI

Muestra(mi)	%T	A(-log 1/T)	A corregida
2	91.0	0.0409	0.0024
8	76.0	0.1191	0.0806
10	67.0	0.17390	0.1354
16	58.0	0.2365	0.1980
Blanco	91.5	0.0385	

De la curva de calibración se pueden obtener la cantidad en μg de cromo en cada muestra como se observaran en los resultados finales(ANEXO II).

IV.1.2 PARA EL AGUA CON TRATAMIENTO.

TABLA VII

Muestra(ml)	%T
2	0.0
8	0.0
10	0.0
16	0.0

IV.2 COMPARACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL AGUA RESIDUAL SIN TRATAR Y TRATADA.

TABLA VIII

	Agua cruda (ppm)	Agua tratada (ppm)	Agua neutralizada (ppm)
Alcalinidad F	6572.0	8762.0	438.0
Alcalinidad M	5890.0	5574.0	1460.0
Dureza de Ca	3512.0	272.0	165.5
Dureza total	3808.0	(-)	165.5
Dureza de Mg	296.0	272.0	0.0
Cloruros	(-)	(-)	(-)
Sólidos totales	48830.0	35928.0	34248.0
D.Q.O.	8686.0	6432.0	5357.0
Sólidos volátiles	12616.0	5220.0	4892.0
pH	10.7	11.2	7.4
Cr ⁶⁺	1.16	(-)	(-)

IV.3 COMPARACIÓN DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS INICIALES Y FINALES

TABLA IX

CARACTERÍSTICAS DEL EFLUENTE: CARACTERÍSTICAS FINALES DEL AGUA

Olor. Desagradable	Olor: Característico a pieles
Sabor. No se probó	Sabor: No se probó.
Color. Verdosa	Color: Amarillo claro.
Sedimentos. +	Sedimentos: Algo de sedimentos esponjoso
-----	(no crítico)
Turbidez. ++	Turbidez: (-)
Sólidos en suspensión. +	Sólidos en suspensión: (-)

CAPITULO V

V.1 DISEÑO DE TANQUES

Basándose en la cantidad de volúmenes ya conocidos, tenemos lo siguiente

Para un cilindro circular recto Volumen = $V = \frac{\pi}{4} D^2 h$

Perímetro = $P = \pi D$

Área de un círculo. $A = \frac{\pi}{4} D^2$

Se calculara el diámetro en función de la altura $D = 4V/h$

1. Para el tanque de coagulación $V = 4000$ litros = 4 m^3

$D = 5.09/h$

h(m)	h(ft)	D(m)	P(m)	P(ft)	Área de tapa		Área total teórica (ft)
					(m ²)	(ft ²)	
1.0	3.3	2.25	7.08	23.25	4.0	43.0	120.0
1.5	4.9	1.84	5.78	19.00	2.65	28.5	121.6
2.0	6.6	1.59	5.00	16.4	1.98	21.4	129.6
2.5	8.2	1.42	4.46	14.6	1.58	17.0	137.0

2. Para el tanque de neutralización $V = 2600$ litros = 2.6 m^3

$D = 3.31/h$

h(m)	h(ft)	D(m)	P(m)	P(ft)	Área de tapa		Área total teórica (ft)
					(m ²)	(ft ²)	
0.5	1.64	2.6	8.1	26.8	5.3	57.1	101.0
1.0	3.3	1.82	5.7	18.75	2.6	28.0	90.0
1.5	4.9	1.5	4.7	15.5	1.76	19.0	95.0
2.0	6.55	1.3	4.1	13.4	1.32	14.3	102.1

3. Para el tanque de sulfato de aluminio $V = 700$ litros = 0.7 m^3

$D = 0.89/h$

h(m)	h(ft)	D(m)	P(m)	P(ft)	Área de tapa		Área total teórica (ft)
					(m ²)	(ft ²)	
0.5	1.64	1.33	4.2	13.80	1.40	15.0	38.0
0.8	2.6	1.05	3.3	10.82	0.86	9.3	37.5
1.0	3.3	0.94	2.95	9.7	0.70	7.5	39.5
1.2	3.9	0.86	2.7	8.85	0.60	6.3	40.8

4. Para el tanque de hidróxido de sodio $V = 100$ litros = 0.1 m^3

$$D = 0.127/h$$

h(m)	h(ft)	D(m)	P(m)	P(ft)	Area de tapa		Area total teórica (ft)
					(m ²)	(ft ²)	
0.5	1.64	0.50	1.58	5.2	0.196	2.11	10.63
0.8	2.62	0.40	1.25	4.10	0.125	1.35	12.1
1.0	3.3	0.35	1.12	3.7	0.096	1.0	13.21
1.5	4.9	0.29	3.91	3.0	0.066	0.71	15.40

5. Para el tanque de ácido sulfúrico $V = 200$ litros = 0.2 m^3

$$D = 0.255/h$$

h(m)	h(ft)	D(m)	P(m)	P(ft)	Area de tapa		Area total teórica (ft)
					(m ²)	(ft ²)	
0.5	1.64	0.71	2.25	7.4	0.40	4.26	16.4
0.6	2.00	0.65	2.0	6.7	0.33	3.60	17.0
0.8	2.6	0.56	1.8	5.8	0.25	2.65	18.0
1.0	3.3	0.50	1.6	5.2	0.20	2.10	19.2

Del análisis de dimensiones calculadas y de las dimensiones comerciales tabla XI, se hace un arreglo de placas como la muestra la figura 15.

V.2 DISEÑO DE RECIPIENTES ATMOSFÉRICOS

1. Evaluar el perímetro del tanque.
2. Redondear este valor al inmediato superior o inferior en base a la longitud comercial de alguna de las placas cuyas dimensiones se muestran en la tabla VII o bien mediante una combinación de estas longitudes.

Para fijar la longitud de un recipiente atmosférico, lo más conveniente es redondear la longitud calculada al ancho comercial de alguna de las placas o bien una combinación de dos o más de ellas

TABLA X DIMENSIONES COMERCIALES DE PLACAS Y COSTOS.

LONGITUD (ft)	ANCHO (ft)	ESPESOR (plg)	ESPESOR (plg)	COSTO (plg)	COSTO (NS/Kg)	PESO (Kg)	COSTO (NS/ft ²)
8	4	3/16	1/2	1 1/18	1.85	125	13.6
10	6	1/4	5/8	1 1/4	1.85	235	7.2
12	8	5/16	3/4	1 1/2			
16	10	3/8	7/8	1 3/4			
20	12	7/16	1.0	2.000			

NOTA: Costos para placas de 1/4 plg. y 1/2 plg. (abril 1994), espesores que nos interesan.

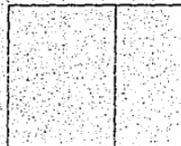
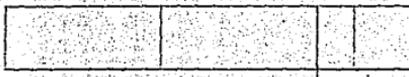
TANQUE DE COAGULACIÓN



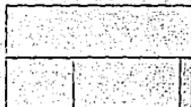
TAPAS



TANQUE DE NEUTRALIZACIÓN



TANQUES DE SOLUCIÓN



1. SULFATO DE ALUMINIO
2. HIDRÓXIDO DE SODIO
3. ÁCIDO SULFURICO

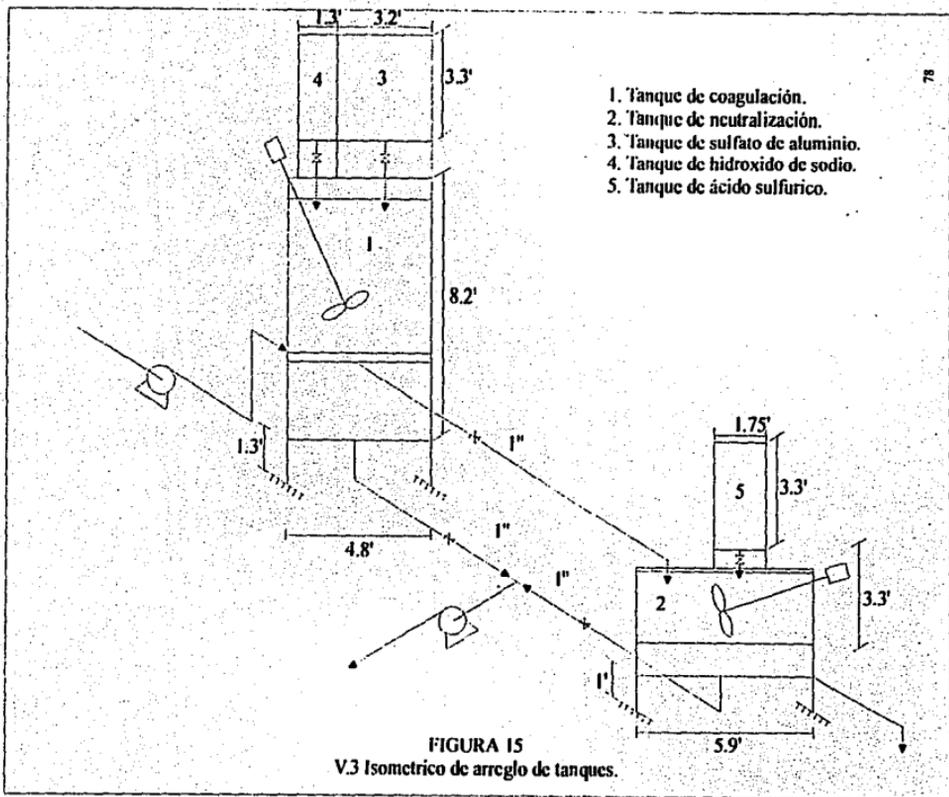


NOTA: Las zonas sombreadas es material sobrante

Figura 15

Arreglo de placas para construcción de tanques

De la selección de placas siempre existen mermas o sobrantes, es factible reutilizar estas partes, como la restante del corte de las tapas de los tanques de hidróxido de sodio y de ácido sulfúrico.



**V.4 DIMENSIONES Y COSTOS DE PLACAS DE ACERO AL CARBÓN
CEDULA-40 UTILIZADAS.**

No. PLACAS	DIMENSIONES	ESPESOR (plg)	ÁREA (ft ²)	COSTO NS
1	8 x 12	1/2	96.0	1305.6
3	4 x 8	1/2	96.0	1305.6
2	6 x 10	1/2	120.0	1632.0
1	6 x 10	1/4	60.0	432.0
			372.0	4675.2

V.5 CALCULO DIÁMETRO DE LA TUBERÍA.

Base de calculo: 1 hora.

Tanque de coagulación al tanque de neutralización

Vol. sobrenadante = 2278 litros x 0.2642

$$Q = 10 \text{ gpm.}$$

Con la velocidad recomendable (2 - 4) ft/seg y de la tabla B-14 del CRANE tenemos que.

Diámetro = 1 plg.

Tanque de neutralización al drenaje

Se tienen tres alternativas

a) Vaciar solo el sobrenadante

Vol. sobrenadante = 1520 litros x 0.2642

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

$$Q = 7 \text{ gpm}$$

Diámetro = 1 plg

b) Vaciar el sobrenadante mas el sedimento esponjoso (no critico)

Vol. total = 2468 litros x 0.2642

$$Q = 10.9 \text{ gpm.}$$

Diámetro = 1 plg.

c) Vaciar el sedimento junto con los sedimentos del tanque de coagulación.

Vol. Jodos totales = 2230.0 litros x 0.2642

$$Q = 9.81 \text{ gpm}$$

Diámetro = 1 plg.

V.6 COMPARACIÓN DE COSTOS, DIMENSIONES DE TANQUES REALES Y TEÓRICAS

TABLA XI

	REALES									
	Ancho (ft)	Longitud (ft)	Área (ft ²)	Diámetro (ft)	Volumen (ft ³)	Costo (NS)	Espesor Cuerpo (plg)	Espesor Tapa (plg)	Material sobrante (ft ²)	Costo sobrante (NS)
Tanque de coagulación	8	15.0	138.0	4.8	144.7	1877.	1/2	1/2	15.0	204.0
Tanque de neutralización	4	18.5	101.4	5.9	109.4	1379.	1/2	1/2	14.6	198.6
TANQUES DE SOLUCIÓN										
Sulfato de Aluminio	3	10.0	38.0	3.2	34.12	325.0	1/4	1/2	6.0	81.6
Hidróxido de Sodio	3	4.0	13.3	1.3	3.58	104.0	1/4	1/2	--	--
Ácido Sulfúrico	3	5.5	18.9	1.75	7.21	152.0	1/4	1/2	21.8	288.0
			<u>109.6</u>			<u>3872.0</u>			<u>57.4</u>	<u>772.2</u>
TEÓRICAS										
Tanque de coagulación	8.2	17.0	137.0	4.68	141.05	1863.0	1/2	1/2	--	--
Tanque de neutralización	3-3	18.75	90.0	5.97	92.4	1224.0	1/2	1/2	--	--

TANQUE DE SOLUCIÓN

Sulfato de Aluminio	3-3	9.7	39.5	3.1	24.9	332.0	1/4	1/2	-	-
Hidróxido de Sodio	3.3	3.7	13.3	1.17	3.54	103.0	1/4	1/2	-	-
Ácido Sulfúrico	3.3	5.2	19.6	1.65	7.0	154.5	1/4	1/2	-	-
			<u>299.4</u>			<u>3676.5</u>				

Realizando un análisis de costos, podemos observar que el dimensionamiento de placas comerciales respecto al teórico son bastante cercanos, aunque los costos son algo diferentes pueden ser aceptables, sin tomar en cuenta los sobrantes o mermas, estos se pueden aprovechar en otros trabajos.

El espesor de placa para los tanques de coagulación y de neutralización se escogió de 1/2 plg. para evitar alguna corrosión a través del tiempo, porque las soluciones que se agregan respecto a la cantidad de agua contenida en los tanques, son en cantidades pequeñas y concentraciones relativamente bajas pueden afectar al metal, por lo cual es necesario prevenir cualquier riesgo.

Los tanques de solución el espesor de placa será de 1/4 plg ya que estos tanques son solo de medición y no de almacenamiento, de otra manera, si se cree necesario, cambiar el tipo de material.

Todos los fondos de tapas se construirán con placa de 1/2 plg.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De los resultados obtenidos al realizar la pruebas de coagulación se selecciono el uso de sulfato de aluminio, con sosa y polímero como coagulante, ya que estos producían un efluente bien clarificado, un floculo más pesado y permitía la formación de un sobrenadante libre de turbiedad, además cumplió el objetivo principal el de eliminar completamente al cromo , algunos valores que no se encuentran dentro de la norma oficial mexicana se pueden considerar aceptables (anexo I) si se considera que son relativamente dañinos, respecto al cromo.

El problema que normalmente se presenta en este tipo de tratamiento, es la generación de lodos, los cuales deberán ser sometidos a un proceso de tratamiento para espesarlos y reducir el volumen , así como producir un lodo el cual quede completamente estabilizado de tal forma que al desecharse no produzca otro tipo de contaminación, o investigar como extraer de los lodos el cromo para poder ser reusado en el proceso, esto probablemente no se realiza ya que aumenta el costo del tratamiento.

Respecto a la selección de tanques se propone una que fue evaluada como la mejor opción en cuanto a dimensionamiento, utilizando placas comerciales que se nos acercaran a nuestra medidas teóricas, lo cual permitió que los costos no se alejaran mucho de los reales.

ANEXO I

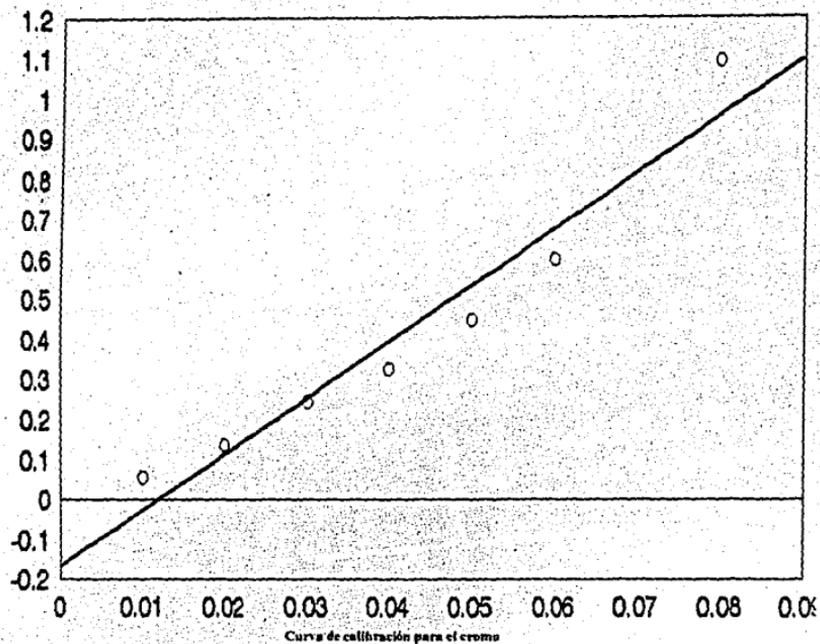
NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-021- ECCO/1993

Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria del curtido y acabado de pieles.

LIMITES MÁXIMOS PERMISIBLES

PARÁMETROS	PROMEDIO DIARIO	INSTANTÁNEO
pH(unidades de pH)	6-9	6-9
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/l)	200.0	240.0
Sólidos sedimentables (mg/l)	5.0	8.0
Sólidos suspendidos totales(mg/l)	200.0	240.0
Grasas y aceites(mg/l)	30.0	40
Cromo total(mg/l)	1.0	1.5
Cromo hexavalente(mg/l)	0.1	0.2

ANEXO II



DATOS PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN

Muestra (ml)	Cr(og)	%T	A(-log 1/T)	A(corregida)
2	10	80.0	0.0969	0.0560
4	20	66.5	0.1771	0.1362
6	30	52.0	0.2839	0.2430
8	40	43.0	0.3665	0.3256
10	50	32.5	0.4881	0.4472
12	60	23.0	0.6382	0.5973
16	80	13.5	1.1303	1.0894

BIBLIOGRAFÍA

- 1).- WATER J WEBER, JR.
"CONTROL DE LA CALIDAD DEL AGUA PROCESOS FISICOQUIMICOS"
EDITORIAL REVERTE, S.A.
ESPAÑA, 1979,
- 2).- AÍDA M. FRANKEL.
"TECNOLOGÍA DEL CUERO"
EDITORIAL ALBATROS.
ARGENTINA, 1989.
- 3).- APHA Y AWWA
"STANDAR METHODS".
AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION.
- 4).- BANCO DE MÉXICO
" LA PROBLEMATICA DE LA INDUSTRIALIZACION DE LOS CUEROS Y
PIELES EN MEXICO"
MEXICO, 1981.
- 5).- L.E. ERA Y D. RAÍ.
ENVIRON.SCI. TECHNOL.
VOL 22 No.2.
WASHINGTON D.C. 1988.
- 6).- A.K.SENGUPTA Y D.CLIFORD
ENVIRON.SCI.TECHNOL

VOL. 20 No 2.

HOUSTON TEXAS, 1986

7).- J.H. JACOBS

ENVIRONMENTAL PROGRESS VOL. 11 No. 2

VOL. 11 No.2

CLEVELAND, OHIO 1992.

8).- A.C.GALVAO Y G. CORAY

"CROMO"

ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD.

MEXICO, 1987.

9).- M. GUERRERO.

"EL AGUA"

FONDO DE CULTURA ECONOMICA.

MÉXICO, 1991

10.- COMISIÓN NACIONAL DE ECOLOGÍA

"INFORME DE LA SITUACIÓN GENERAL EN MATERIA DE EQUILIBRIO
ECOLÓGICO Y PROTECCIÓN AL AMBIENTE"

MÉXICO 1989-1990

11).- CRANE

"MANUAL DE FLUJO DE FLUIDOS EN VÁLVULAS ACCESORIOS Y
TUBERÍAS"

Mc GRAW HILL, 1987.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1).- FORSTNER Y WITMAN

"METAL POLLUTION IN THE AQUATIC ENVIRONMENT"

BERLIN, 1981.

2).- TURNER Y RUST.

"SOIL. SCI. SOC. AM. PROC "

1971, 35, 755-758.

3).- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY

"REVIEW OF THE ENVIRONMENTAL EFFECTS OF POLLUTANTS: III"

WASHINGTON, DC, 1978; EPA 600/1-78-023.

4).- CODE FEDERAL REGULATION TITLE 40

"NATIONAL INTERIM PRIMARY DRINKING WATER REGULATION PART

141"

U.S. EPA: WASHINGTON, DC 1984.

5).- N.J. ANDERSON Y B.A. BOLTO

"NUCL. CHEM. WASTE MANAGE"

1984, 5, 125-129.

6).- L.E. LANCY

"U.S. PATENT 3 294 680"

1966.

7).- J.W. BUTLER.

"U.S. PATENT 3 960 722"

1984.

8).- L.B FOURNIER

"U.S. PATENT 3 896 209"

1985.

9).- B.KINDL, Y J.G. ATKINSON,

"U.S. PATENT 4 086 150"

1978.

10).- N. SAKAKIBARA Y S.OHNOM

"U.S. PATENT 4 169 053"

1979.

11).- O.HAMANO.

"JAPAN PATEN 9016-714"

1974.

12).- K.K FUJI

"JAPAN PATENT 4051-972 "

1977

13).- J.M. MORING

" U.S. PATENT 4 188 272"

1980.

14).- VEB WASSERVERSORGUNG AND ABWASSERBEHANDLUNG DRESDEN

"BUNDES REPUBLIK DEUTSCHLAND PATENT 517-722" 1973

15).- W STUMM, J.J. MORGAN

AQUATIC CHEMISTRY: AN INTRODUCTION EMPHASIZING CHEMICAL
EQUILIBRIA IN NATURAL WATERS

2nd ed.; Wiley

NEW YORK 1981; pp 465-469

16).- H.TAMURA;K GOTO.

"J. INORG. NUCL. CHEM."

1976, 38, 113-117.

17).-J.H.ESPENSON;E.L.KING.

J. PHYS. CHEM.

1963, 85, 3328-3333

18).- F.H. WESTHEIMER

"CHEM. REV"

1949, 45, 419-451

19).- C.F. BAES Y R.E. MESMER

"THE HIDROLYSIS OF CATIONS"

WILEY

NEW YORK, 1976; pp 226-237

20).- VERWEY, E. OVERBEEK.J

"THEORY OF THE STABILITY OF LYOPHOBIC COLLOIDS.

ELSEVIER PUBLISHING CO. AMSTERDAM 1948.