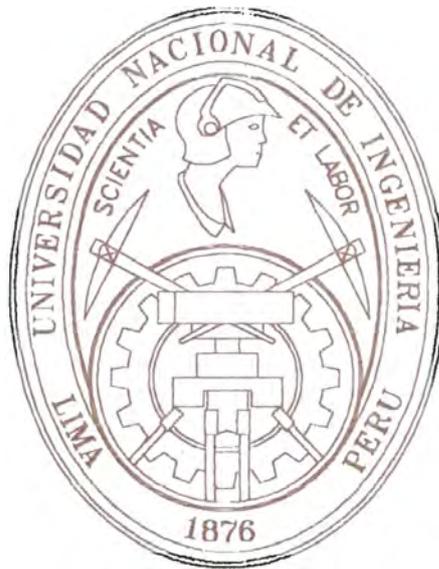


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**  
**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y TEXTIL**



**“DISEÑO DE UN SISTEMA DE ELIMINACIÓN DE  
CROMO VI PARA UNA PLANTA DE PINTADO  
ELECTROSTATICO”**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL TITULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTADO POR:  
MARCO ANTONIO GUSUKUMA HIGA**

**LIMA – PERU**

**2004**

“A mis padres, por haber invertido en algo muy riesgoso, como lo es la educación de sus hijos, y por enseñarnos siempre que todo lo que hagamos hay que hacerlo con pasión para que así todo resulte como queremos...”

## **AGRADECIMIENTOS**

Existen una infinidad de personas a las cuales tengo que agradecer profundamente, de las cuales podemos mencionar algunas: En primer lugar quisiera agradecer a mis padres por apoyarme siempre en todas mis decisiones; a pesar de lo alocadas que pudiesen ser. Al señor Ernesto Furukawa, Gerente General, por haberme acogido en su empresa, por darme todas las facilidades para la realización de esta tesis y por compartir su norte con todos nosotros. Al Ingeniero Julio Gibu, Jefe de Producción de la planta de perfiles de aluminio, por su apoyo y la sugerencia en el tema de tesis, así como en sus observaciones. Al profesor Pedro Pizarro, mi asesor, por toda ayuda prestada durante la elaboración de esta tesis. Finalmente quisiera agradecer al Señor Rolf Katschmareck y a la Señora Waly Hoerning, de Chemal Katschmareck GmbH & Co KG, por haber resuelto muchas de mis consultas, tanto de manera personal como por correo electrónico, y de todas aquellas personas que de una forma u otra siempre me han brindado su apoyo incondicional cuando se los pedí y por habernos acogido durante nuestra visita a Alemania. Por último, y no por eso lo menos importante, quisiera agradecer al Señor Víctor Gordillo. A pesar que las cosas se dieron de manera diferente a la que esperábamos, su ayuda fue invaluable, no solo por las discusiones que teníamos respecto a esta tesis, sino por su gran calidad humana, razón por la cual siempre estaré orgulloso que me considere su amigo...

## RESUMEN

La Tesis: “DISEÑO DE UN SISTEMA DE ELIMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE PARA UNA PLANTA DE PINTADO ELECTROSTATICO”, tiene como objetivo principal hacer el diseño de un sistema de tratamiento para cuando una solución de cromo hexavalente, la cual eventualmente se agota y es necesario cambiarla. Por esta razón se hace una revisión del proceso de pintado electrostático, así como se hace una revisión del proceso de cromatizado, desde detalles relacionados con las propiedades y condiciones de operación, hasta lo relacionado a las ventajas y desventajas que tiene este proceso. Como el cromo (VI) es sumamente peligroso, es necesario realizar un análisis previo acerca de si se va a utilizar, o se utilizará un tratamiento alternativo para el tratamiento de los perfiles. Una vez determinado que es la mejor opción el uso de cromo (VI), se deberá de elegir cual es el tipo de tratamiento que se adecua más a las condiciones de operación que se tendrán durante la primera etapa del pintado de los perfiles. Cuando se ha determinado el método de tratamiento, se deberá realizar el balance de materia para poder determinar el costo de la planta de tratamiento, así como la determinación de los costos de operación de ésta. Al final de la tesis se mencionarán las conclusiones y recomendaciones y se adjuntarán todos los anexos que se crea que son necesarios para el entendimiento de esta tesis.

## INTRODUCCION

En el año 2002, la Corporación Furukawa en su afán de ofrecer una mayor variedad de acabados en su línea de Perfiles de Aluminio PFK, decide adquirir una planta de pintura electrostática, para ofrecer un producto de características y prestaciones diferentes a los perfiles de aluminio anodizados, tanto en acabado anodizado normal como en colores bronce y negro. A pesar de una serie de cambios ocurridos desde su fecha de adquisición a la actualidad, que han provocado la postergación de su instalación y puesta en marcha, se tiene la oportunidad de seguir haciendo una serie de estudios relacionados con esta planta, desde temas relacionados a la parte comercial como el estudio de mercado para el nuevo producto, hasta temas directamente relacionados con la operación de la planta como, lo es el tipo de tratamiento superficial que se dará a los perfiles de aluminio previo a la aplicación de la pintura en polvo.

El objetivo de esta tesis consiste en que, a pesar de los problemas tanto de índole ambiental como de seguridad e higiene industrial que pudiesen aparecer, la aplicación de un tratamiento de conversión basado en cromo hexavalente es posible, ya que hasta la actualidad continua siendo el mejor tipo de tratamiento de conversión para aquellos perfiles que van a ser pintados.

En el Capítulo 1 se trata de los procesos de producción involucrados en esta tesis: El sistema de pintado electrostático y el cromatizado. Se hace una descripción completa de estos dos para de esa forma tener un entendimiento completo de los puntos siguientes, ya que es de suma importancia el tipo de tratamiento superficial que debe tener el aluminio para poder ser pintado con cualquier técnica, incluso la de aplicación del polvo por medios electrostáticos.

El Capítulo 2 trata sobre la toxicidad del cromo hexavalente, en especial sobre los efectos que tiene en el corto plazo y los que podría acarrear en el mediano y largo plazo. A pesar que si se le utiliza con los cuidados suficientes, siempre es bueno saber los peligros para poder evitar cualquier tipo de impacto

negativo, tanto sobre el personal que lo opera como el impacto que podría sufrir el ambiente.

En el Capítulo 3 se hace una revisión sucinta de la legislación ambiental disponible, para poder saber, por ejemplo, el límite máximo permisible con el que se debería trabajar y no provocar impactos de ningún tipo.

En el Capítulo 4 se define la Prevención de la Polución. Este capítulo es de suma importancia, ya que antes de proceder al montaje de un sistema de tratamiento al final de la línea, siempre es bueno revisar si es que no hay otra alternativa de reducción de la fuente de contaminación en aspectos que van desde cambios en la especificación del producto hasta el reemplazo de insumos o la implementación de buenas prácticas ambientales.

El Capítulo 5 hace una revisión de los diversos tipos de procesos disponibles para la reducción del cromo hexavalente. Se hace una descripción de los métodos disponibles para luego hacer la comparación de éstos y poder determinar el tipo de sistema que más se ajusta a los requerimientos de la planta de tratamiento superficial.

Los Capítulos 6 y 7 tratan de los aspectos teóricos y experimentales de la reducción del cromo hexavalente con bisulfito de sodio, así como de la precipitación del cromo trivalente con hidróxido de sodio, tanto en sus aspectos teóricos como las pruebas experimentales realizadas.

El Capítulo 8 es el que trata los temas de ingeniería, como son los balances de materia, energía, la selección de los equipos, en adición de los costos de construcción, instalación y operación de la planta de tratamiento del efluente.

En el Capítulo 9 se incluyen las conclusiones y recomendaciones correspondientes. En la mayoría de los casos, la solución de un problema acarrea la aparición de otros, por lo que es necesario el seguir investigando y estudiando los procesos de manera continua, tal como se exigen en los sistemas de gestión modernos, independientemente del objetivo de esta tesis.

# INDICE

<b>CAPITULO 01: ASPECTOS BASICOS .....</b>	<b>10</b>
<b>1.1. Pintura Electrostática .....</b>	<b>11</b>
1.1.1. Definición.....	11
1.1.2. Ventajas .....	11
1.1.3. Procedimiento de Aplicación de la Pintura Electrostática.....	11
<b>1.2. El Cromatizado.....</b>	<b>16</b>
1.2.1. Definición .....	16
1.2.2. Características físicas.....	17
1.2.3. Propiedades del Cromatizado .....	17
1.2.4. Mecanismo de formación de la película .....	19
1.2.5. Factores que afectan el Cromatizado .....	19
1.2.6. Condiciones de Operación.....	21
1.2.7. Tipos de Cromatizado para Aluminio.....	22
<b>CAPITULO 02: TOXICOLOGÍA DEL CROMO .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1. Generalidades .....</b>	<b>26</b>
<b>2.2. Movimiento del Cromo sobre el Medio Ambiente.....</b>	<b>27</b>
<b>2.3. Movimiento del Cromo en el Cuerpo Humano .....</b>	<b>28</b>
<b>2.4. Efectos del Cromo sobre la salud:.....</b>	<b>29</b>
<b>CAPITULO 03: ASPECTOS LEGALES.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. Revisión de la legislación vigente .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2. Determinación de un Límite Máximo Permissible Tentativo: .....</b>	<b>34</b>
<b>CAPITULO 04: PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACION.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1. Antecedentes Históricos .....</b>	<b>38</b>
<b>4.2. Definiciones .....</b>	<b>39</b>
4.2.1. Prevención de la Polución .....	39
4.2.2. Producción Más Limpia (PML).....	40
4.2.3. Enfoques Específicos a la Prevención de la Polución.....	40
4.2.4. Prácticas Fuera de la Definición de Prevención de la Polución.....	40
4.2.5. Importancia de la Prevención de la Polución.....	40
4.2.6. Estrategias de Planta.....	41
<b>4.3. Jerarquía de la Prevención de la Polución .....</b>	<b>41</b>
4.3.1. Reducción de la Fuente.....	42
4.3.2. Reciclado .....	45
4.3.3. Tratamiento.....	45
4.4.4. Disposición Final .....	46
<b>4.4. Análisis de la Situación .....</b>	<b>46</b>
4.4.1. Mapeo del Proceso.....	46
4.4.2. Aplicación de la Metodología.....	49
<b>4.5. Decisión Final: .....</b>	<b>54</b>
<b>CAPITULO 05: METODOS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES CON CROMO HEXAVALENTE.....</b>	<b>55</b>
<b>5.1. Antecedentes .....</b>	<b>56</b>

5.2.	Descripción de los Métodos.....	56
5.2.1.	Métodos Físicoquímicos.....	56
5.2.2.	Métodos Biológicos.....	62
5.3.	Evaluación Comparativa de Propuestas y Elección:.....	63
<b>CAPITULO 06: REDUCCIÓN DEL CROMO HEXAVALENTE CON BISULFITO DE SODIO .....</b>		<b>65</b>
6.1.	Fundamento Teórico .....	66
6.1.1.	Aumento de la velocidad a Valores de pH bajos .....	66
6.1.2.	Comportamiento Logarítmico .....	66
6.1.3.	Variación del pH durante la Reacción .....	67
6.1.4.	Cantidad requerida de S(IV):.....	68
6.2.	Diseño de Experimentos: .....	70
6.3.	Datos Experimentales: .....	73
6.4.	Resultados:.....	77
6.5.	Observaciones y Conclusiones.....	77
6.5.1.	Observaciones.....	77
6.5.2.	Conclusiones.....	78
<b>CAPITULO 07: PRECIPITACIÓN DEL CROMO TRIVALENTE COMO SU HIDROXIDO .....</b>		<b>80</b>
7.1.	Fundamento Teórico .....	81
7.1.1.	Cromo Trivalente.....	81
7.1.2.	Equilibrio Cr(III) – Cr(VI).....	82
7.2.	Diseño del Experimento .....	83
7.3.	Datos Experimentales.....	84
7.4.	Resultados .....	85
7.5.	Observaciones y Conclusiones.....	86
7.5.1.	Observaciones.....	86
7.5.2.	Conclusiones.....	87
<b>CAPITULO 08: DISEÑO Y SELECCIÓN DE EQUIPOS .....</b>		<b>88</b>
8.1.	Pruebas a Nivel Laboratorio .....	89
8.2.	Balance de Materia.....	91
8.3.	Diseño y Selección de Equipos: .....	92
8.4.	Determinación del Costo de Planta y Costos Operativos.....	94
8.5.	Resumen Final .....	97
<b>CAPITULO 09: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>		<b>98</b>
9.1.	Conclusiones:.....	99
9.2.	Recomendaciones: .....	100
<b>CAPITULO 10: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:.....</b>		<b>101</b>
<b>CAPITULO 11: APENDICES.....</b>		<b>106</b>
11.1.	Apéndice 1: Normalización del Tiosulfato de Sodio:.....	107

<b>11.2.</b>	<b>Apéndice 2: Determinación Volumétrica de Cromo (VI) y Cromo (III): ..</b>	<b>110</b>
<b>11.3.</b>	<b>Apéndice 3: Sistema de Clasificación de Aleaciones de Aluminio para Forja: .....</b>	<b>112</b>
<b>11.4.</b>	<b>Apéndice 4: Alternativas para Pretratamiento Superficial del Aluminio: .....</b>	<b>115</b>
<b>11.5.</b>	<b>Apéndice 5: Cantidad Estequiométrica de Bisulfito de Sodio y Soda Necesaria:.....</b>	<b>118</b>
<b>11.6.</b>	<b>Apéndice 6: Cálculo de las Constantes Cinéticas de Reacción: .....</b>	<b>119</b>
<b>11.7.</b>	<b>Apéndice 7: Cálculo del Diseño de Experimentes con Design-Expert.....</b>	<b>133</b>

**CAPITULO 01:**  
**ASPECTOS BASICOS**

## **1.1. Pintura Electroestática**

### **1.1.1. Definición**

Es un proceso de acabado superficial, el cual consiste en la aplicación de una capa de pintura, que a diferencia de los procedimientos tradicionales en los que la pintura está suspendida en un medio líquido tal como un solvente volátil o agua, ésta es aplicada en forma de polvo, el que se adhiere debido a que lleva una carga electrostática a las piezas a ser pintadas, para luego pasarlas por un horno en el que se realiza el curado, para así formar una capa uniforme de pintura sobre su superficie.

### **1.1.2. Ventajas**

Entre las principales ventajas de la aplicación de la pintura como polvo se tienen las siguientes:

- La eficiencia en la utilización de la pintura es muy alta, por encima del 92%. Además existe poco desperdicio de material, ya que éste puede ser recuperado en las mismas cabinas de pintura con un equipo especial de recuperación que utiliza filtros de aire y ciclones y retornar al proceso de aplicación.
- El acabado de la pintura en polvo es más resistente que un acabado de pintura aplicada con un solvente. Esto facilita tanto el embalaje como el trabajo con las piezas pintadas.
- Se elimina toda emanación de solventes orgánicos volátiles a la atmósfera al eliminarse los solventes en el proceso de aplicación.

### **1.1.3. Procedimiento de Aplicación de la Pintura Electroestática**

Durante la aplicación de la pintura en polvo existen dos etapas bien determinadas: La primera etapa está relacionada con el tratamiento previo que se realiza a la superficie a pintar, con el fin de mejorar ciertas propiedades (resistencia a la corrosión, mejora de la adhesión de la pintura),

mientras que la segunda etapa es la aplicación de la pintura en sí.

### 1.1.3.1. Proceso de Tratamiento Superficial

La selección y la intensidad de la preparación de la superficie están relacionadas con la naturaleza del sustrato, el tipo de contaminación y el resultado deseado en el producto final. Es esencial comprometer el proceso de tratamiento de la superficie a ser recubierta previa a la aplicación del polvo para poder lograr el mejor comportamiento del recubrimiento en polvo seleccionado.

Los objetivos del tratamiento de superficies de metales son:

- La remoción de impurezas.
- Acondicionar la superficie para lograr una óptima adhesión del recubrimiento.
- Obtener una uniformidad a través de toda la superficie tratada del sustrato.

Estos objetivos son generalmente logrados cuando un buen tratamiento superficial es llevado a cabo. No todos los métodos trabajan en todas las superficies, por lo que el tratamiento puede variar de acuerdo al uso final del sustrato. Para el caso de perfiles de aluminio, un proceso típico de pretratamiento consta de los siguientes pasos:

- **Desengrase:** Se utiliza por lo general un detergente neutro o ligeramente alcalino, con el objeto de remover todo rastro de grasa que procede del proceso de extrusión.
- **Decapado:** Consiste en la eliminación de la capa de óxido superficial que se forma de manera natural, utilizándose un baño que contiene soda cáustica, a una concentración entre 50 y 100 g/L y una temperatura entre los a 80°C. Adicionalmente se logra una ligera nivelación de la superficie y a la vez deja una superficie ligeramente mate. Después de este proceso el sustrato queda listo para que el tratamiento de conversión sea realizado.

- **Tratamiento de conversión:** El proceso se basa en la deposición de óxidos o sales insolubles sobre la superficie de la pieza a tratar con el objetivo de formar una “capa barrera” que la proteja contra la corrosión a la vez que se deja acondicionada para lograr la máxima adhesión de la pintura a la superficie. La selección del material se basa tanto en el tipo de material a proteger como de los requerimientos que pueda exigir el cliente.
- **Secado:** Las piezas se secan para que queden listas para el proceso de aplicación de la pintura.

Es importante observar que entre etapa y etapa existen una serie de enjuagues que evitan la contaminación cruzada entre los baños. Adicionalmente, el último enjuague previo al secado es realizado con agua desionizada y la calidad de esta agua debe ser continuamente vigilada para no afectar la calidad final del producto.

Respecto al control de calidad para los tratamientos superficiales en aluminio, existen una serie de normas, las cuales establecen los requerimientos que deben cumplir estos tratamientos de conversión química. Entre los más importantes se encuentran las siguientes:

#### Europa:

- European Qualicoat, Class 1 (con o sin cromo).  
1000 horas en la cámara de niebla salina.
- European Qualicoat, Class 2 (con o sin cromo).  
3000 horas en la cámara de niebla salina.

#### Inglaterra:

- British Standards BS6496 (conversión con  $\text{Cr}^{6+}$ ).  
1000 horas en la cámara de niebla salina.

Estados Unidos:

- American AAMA 2604-98 (con o sin cromo)  
3000 horas en la cámara de niebla salina.
- American AAMA 605.2-92 (con o sin cromo)  
3000 horas en la cámara de niebla salina.

### **1.1.3.2. Aplicación de la pintura en polvo**

El proceso consiste en la carga electrostática del polvo a ser aplicado. La aplicación de carga electrostática se puede realizar de dos formas:

- Utilizando un generador de alto voltaje para darle al polvo carga electrostática.
- Por fricción de las mismas partículas de polvo con un material determinado, por ejemplo, teflón, o por fricción entre las partículas.

Una vez que el polvo está cargado electrostáticamente puede ser aplicado usando pistolas de atomización dentro de una cámara cerrada, con lo cual se crea las típicas “nubes” de polvo. A pesar de su falta de versatilidad, este sistema es el más utilizado porque permite un mejor control de las propiedades de la pintura en polvo. Cuando se requiere capas gruesas de pintura, con una excelente resistencia mecánica, contra la corrosión y un buen aislamiento eléctrico, es recomendable aplicar la pintura en una cámara cerrada, la cual contiene el polvo en un lecho fluidizado.

### **1.1.3.3. Curado de la Pintura**

Una vez que la pintura ha sido aplicada a la pieza a ser recubierta, ésta pasa por un proceso de curado en un horno para poder polimerizar el polvo adherido a la superficie. Estos hornos pueden ser de inducción, infrarrojos, de o mixtos. Se tiene que tener el suficiente cuidado para que la temperatura de horno

no sea tan baja como para que no polimerice la pintura ni muy alta como para que la quemé.

#### **1.1.3.4. Composición de la pintura en polvo**

Una pintura típica para ser aplicada electrostáticamente contiene los siguientes componentes:

- **Resina**

Es un polímero termoestable, del cual dependen las propiedades del tipo de recubrimiento, tales como el punto de fusión, flujo de polvo y nivelación de la película. Generalmente son de una masa molecular baja y su punto de ablandamiento está entre 60°C y 110°C. Las resinas más comunes son las epóxicas, acrílicas, de poliuretano, de poliéster y las híbridas. Generalmente se usan resinas de poliéster tanto por sus propiedades mecánicas, de resistencia a los agentes climáticos, como por su aspecto.

- **Endurecedor**

Es utilizado para lograr la reticulación (polimerización) de la resina a una temperatura determinada. El grado de reticulación sirve para determinar el nivel de brillo, y aspectos tales como la estructura y textura. Estos agentes no deben ser reactivos a temperatura ambiente y mantenerse así hasta temperaturas alrededor de los 100°C, y pueden reaccionar completamente entre 100°C y 180°C. El endurecedor también controla la reacción en el sentido en que ésta no debe ser tan rápida para prevenir el flujo de la resina por la superficie y no tan lenta de tal manera que tenga implicancias sobre la producción. Entre los reticuladores más conocidos están las aminas, anhídridos e isocianatos.

- **Pigmentos**

Estos deben ser inertes, brillantes y resistentes al calor. Son utilizados por lo general para dar efectos decorativos. Por ejemplo, se

usa dióxido de titanio para el blanco y diversos tonos pasteles, el carbón para los grises y el color negro; mientras el aluminio y el bronce crean efectos metálicos. Los pigmentos orgánicos deben ser tratados con cuidado pues podrían reaccionar durante el proceso de curado, pudiendo provocar pérdida de brillo y claridad.

- **Aditivos**

Son agregados para modificar ciertas propiedades, tanto del flujo de polvo como de la película de pintura o para adecuar el polvo a las condiciones de aplicación y curado. Otras de las propiedades a ser modificadas pueden ser:

- Incremento o disminución de la atracción electrostática.
- Incremento o disminución de la nivelación de superficie.
- Creación de efectos decorativos.
- Disminución de los requerimientos de temperatura de curado.
- Cambiar la conductividad.
- Incrementar la dureza de la superficie.

## **1.2. El Cromatizado**

### **1.2.1. Definición**

Es el tratamiento producido en varios metales por procedimientos químicos o electroquímicos con mezclas de cromo hexavalente y otros compuestos químicos adicionales. Estos tratamientos convierten la superficie del metal en una capa superficial que contiene una mezcla compleja de compuestos de cromo, la cual tiene dos funciones: Proteger al aluminio de la corrosión y asegurar la adhesión de cualquier tipo de recubrimiento que se le aplique. Este recubrimiento es aplicado principalmente por inmersión; sin embargo tratamientos por atomización, aplicación con brocha, y con tampón o métodos electrolíticos

pueden ser también usados. Muchos metales y sus diversas aleaciones pueden ser tratados, especialmente; aluminio, cadmio, cobre, magnesio, plata y cinc.

La apariencia de la capa de conversión de cromato puede variar, dependiendo de factores tales como la formulación del baño, del metal base utilizado y de los parámetros de proceso. Las capas de cromato pueden ser modificadas desde una delgada, y de brillo azul, a una más gruesa, cuyo color varía de un color amarillo iridiscente hasta un color marrón oscuro, verde olivo o negro.

### **1.2.2. Características físicas**

La mayoría de las capas de cromato son suaves y gelatinosas cuando apenas han sido formadas. Una vez secas, ellas lentamente empiezan a endurecer y van adquiriendo un comportamiento hidrofóbico conforme pasa el tiempo, lo cual hace que se vuelvan menos solubles y por lo tanto mejoran su resistencia a la abrasión. Aunque un calentamiento por debajo de los 66°C puede beneficiar acelerando el proceso de envejecimiento, un calentamiento prolongado por encima de los 70°C podría producir la excesiva deshidratación de la película, con la consecuente reducción de su valor protector contra la corrosión. El espesor de estas capas raramente excede los 2 micrones. La cantidad de metal removido en la formación de la película de cromato varía de acuerdo al tratamiento realizado.

### **1.2.3. Propiedades del Cromatizado**

#### **1.2.3.1. Prevención de la Corrosión**

Las capas de conversión de cromato proveen una resistencia excepcional a la corrosión, dependiendo del metal base, el tratamiento usado y del espesor de capa. La protección es debido tanto al efecto inhibitor del cromo hexavalente contenido en la película y la propia capa barrera presentada por la película. Incluso en caso de arañones la capa mantiene su valor de protección debido al contenido de cromo hexavalente que es lentamente disuelto con la humedad, proveyendo un efecto de autocuración.

El grado de protección normalmente es proporcional al espesor de la capa; por lo tanto, una capa delgada y limpia provee una menor protección a la corrosión, las capas de color claro iridiscente están en el grupo intermedio, mientras que las capas verde oscuras y las marrones resultan en una máxima protección. Las capas de cromato son particularmente útiles en proteger al metal contra la oxidación debida a condiciones muy altas de humedad, exposición a atmósferas marinas, contacto con las manos y otras condiciones que normalmente provocan la corrosión del metal.

### **1.2.3.2. Unión con acabados orgánicos**

La unión de pintura, laca y otros acabados orgánicos a las capas de conversión de cromato es excelente. En adición a la promoción de una adhesión inicial, su naturaleza protectora previene de una subsiguiente pérdida de adhesión debida a un proceso de corrosión por debajo de la capa del recubrimiento orgánico. Esta protección continua incluso si el acabado ha sido arañado hasta el metal base. Es necesario que los acabados orgánicos tengan buenas propiedades de adhesión, ya que la unión se da en una superficie lisa y químicamente limpia.

### **1.2.3.3. Resistencia al calor**

El calentamiento prolongado de las capas de cromato a temperaturas por encima de los 66°C pueden hacer decrecer su valor de protección dramáticamente. Existen dos efectos del calentamiento, de los cuales se cree que son responsables de este fenómeno. El primero es la insolubilización del cromo hexavalente, el cual la inutiliza como inhibidor de corrosión. El segundo envuelve el encogimiento y la rotura de la película, la cual destruye la integridad física y el valor protector de la capa barrera.

Muchos valores, como el tipo de metal base, el espesor de la capa, el tiempo de calentamiento, y la humedad relativa de la atmósfera calentada influyen en el grado del daño de la capa. Por lo tanto, las predicciones se vuelven difíciles de realizar, y un ensayo riguroso debe ser realizado si el calentamiento de la capa es inevitable.

La resistencia al calor de muchos cromatos puede ser mejorada por medio de ciertos tratamientos posteriores o “sellados”. El horneado para el curado de la pintura después de un acabado orgánico puede ser aplicado, si es una práctica normal y no aparece ningún efecto en las propiedades de la película.

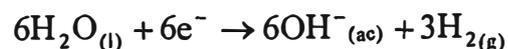
#### 1.2.4. Mecanismo de formación de la película

Las películas de mayor uso común están formadas por la reacción del cromo hexavalente con el metal base en presencia de otros componentes, o “activadores”, en una solución ácida. El cromo hexavalente es parcialmente reducido a cromo trivalente durante la reacción, con un aumento en el valor de pH, formando una compleja mezcla consistente en mayoría por cromatos hidratados básicos e hidróxidos, tanto del cromo como del metal base en un mayor porcentaje. La composición de la película es indefinida, debido a que contiene cantidades variables de los reactantes, productos de reacción, y agua de hidratación, tanto como de los iones asociados de los sistemas en particular.

La reacción anódica en medio acuoso es una oxidación del aluminio:



La reacción catódica en medio acuoso es:



Después de esta reacción, la basicidad del medio aumenta, el hidrógeno naciente reduce los elementos oxidantes, generalmente cromatos, los cuales reaccionan con los iones alcalinos, formándose compuestos que son insolubles y precipitan en la superficie de los perfiles como si fuese un recubrimiento adherente.

#### 1.2.5. Factores que afectan el Cromatizado

##### 1.2.5.1. Efecto del metal base

En las aleaciones de aluminio, la facilidad con la cual el cromatizado sobre aluminio puede ser producido, y el grado de protección alcanzado sobre él, puede

variar significativamente con los componentes de la aleación o con el tratamiento térmico de la pieza a ser procesada. En general, si la concentración de los aleantes es baja o si la aleación no es tratada térmicamente son fácilmente cromatizadas y proveen una máxima resistencia a la corrosión. De manera inversa, las aleaciones de aluminio para forja, las cuales tienen concentraciones relativamente altas de aleantes (especialmente silicio, cobre, o cinc) o las que sufren un severo tratamiento térmico son más difícil de recubrir uniformemente y son más susceptibles de un ataque de corrosión. Las aleaciones con altos contenidos de silicio tienen el mismo problema. El efecto de estas diferencias en los metales, sin embargo, puede ser minimizada poniendo atención en la limpieza y en los tratamientos previos. La mayoría de las instrucciones de los procesos patentados detallan información acerca del decapado, desoxidado para varias aleaciones.

#### **1.2.5.2. Efecto del pH:**

Uno de los factores más importantes a controlar durante la formación de la capa de cromato es el pH en la solución de tratamiento. Sea cual sea el sistema cromato/metal, existirá un pH en el cual la velocidad de reacción es la máxima. Cuando el pH disminuye desde este punto, los productos de reacción se vuelven más solubles, tendiendo a permanecer en la solución en vez de depositarse como una capa de conversión en la superficie del metal. Aunque la velocidad de disolución aumenta, el espesor de la capa se mantendrá baja. Algunos tratamientos de pulido electroquímicos toman ventaja de este hecho para poder aumentar la velocidad de remoción del metal. Las capas de cromato obtenidas de esta forma tienden a ser muy delgadas y casi invisibles. Si se bajase más el pH el tratamiento se podría convertir en un simple decapante. En el caso contrario, al incrementar el pH más allá del máximo disminuirá la velocidad de disolución del metal y la formación de la capa a tal punto que, para efectos finales, ésta disminuye.

### **1.2.5.3. Concentración de Cromo Hexavalente**

Aunque la presencia de cromo hexavalente es esencial, su concentración en muchas soluciones de tratamiento pueden variar en un amplio rango con una limitada variación del efecto, comparada con la variación del pH. Por ejemplo, la concentración de cromo para un tratamiento típico de aluminio puede variar sobre rangos muy amplios sin afectar substancialmente la velocidad de formación de la capa de conversión si es que el pH se mantiene constante. En soluciones de cromatizado para cinc o cadmio, el cromo hexavalente puede variar medianamente respecto a su valor óptimo, si el componente activador está en la concentración adecuada y el pH se mantiene constante.

### **1.2.5.4. Activadores**

Las capas de cromato normalmente no se formarán sin la presencia de ciertos aniones en cantidades reguladas. Estas se conocen comúnmente como “activadores” y son por lo general los iones acetato, formiato, sulfato, cloruro, fluoruro, fosfato y sulfamato. El carácter, velocidad de formación y propiedades de la capa de cromatizado puede variar con el activador usado en particular y su concentración. Consecuentemente, muchas formulaciones propias han sido desarrolladas para aplicaciones específicas y son sujeto de numerosas patentes. Usualmente, estos procesos patentados contienen la concentración óptima del activador y otros componentes. Por lo tanto, el usuario no necesita preocuparse de la selección, otros aditivos o el control del activador.

### **1.2.6. Condiciones de Operación**

En adición a la reposición de la solución de cromatizado, los siguientes factores también gobiernan la formación de la capa. Una vez establecidas para una operación dada, dichos parámetros deben ser mantenidos constantes.

#### **1.2.6.1. Tiempo de tratamiento**

El tiempo de inmersión o tiempo de contacto de la superficie del metal con la solución varía desde un segundo hasta no más de una hora, dependiendo de la

solución a ser tratada. Si tiempos más prolongados de tratamiento son requeridos para obtener un resultado determinado, es posible que una falla en el sistema haya sido detectada y debe ser corregida.

#### **1.2.6.2. Temperatura de la solución**

La temperatura del cromatizado varía desde la temperatura ambiente hasta la de ebullición, dependiendo de la solución utilizada en particular y el metal que está siendo procesado. Para un sistema dado, un incremento en la temperatura de la solución puede acelerar tanto la velocidad de la formación de la capa como la velocidad del ataque en la superficie del metal. Esto puede resultar en un cambio en el carácter de la capa de cromatizado. Además, las temperaturas deben ser adecuadamente mantenidas para asegurar resultados uniformes.

#### **1.2.6.3. Agitación de la solución**

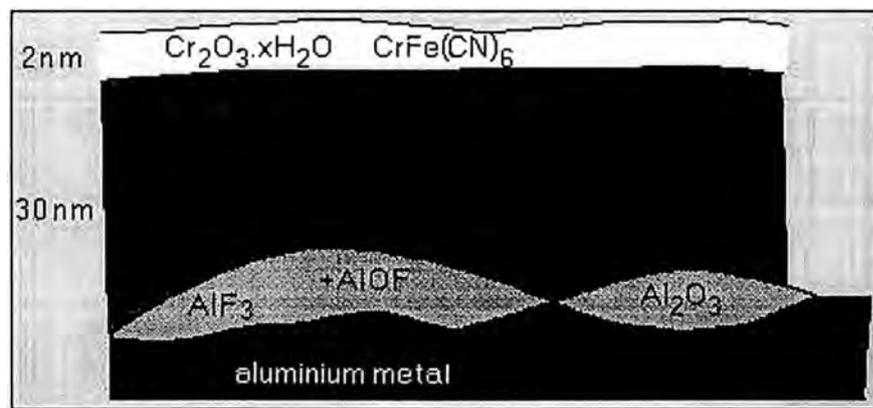
La agitación de la solución de trabajo, o el movimiento del arreglo de perfiles (carga) dentro de la solución, generalmente acelera la reacción y provee una formación de la capa más uniforme. Agitación con aire o atomización pueden ser utilizadas con este propósito. Sin embargo, hay unas pocas excepciones en las cuales una excesiva agitación producirá resultados no satisfactorios.

### **1.2.7. Tipos de Cromatizado para Aluminio**

#### **1.2.7.1. Cromato Amarillo**

El cromatizado amarillo puede ser realizado en baños con o sin acelerador. Los baños de cromato sin acelerador están compuestos de trióxido de cromo (u otra fuente de iones cromo) y de ácido fluorhídrico (o un ácido fluórico complejo o sus sales). Acido nítrico es adicionado para obtener el pH deseado, el cual varía entre 1,8-2,1. Otras sustancias están presentes en las formulaciones comerciales para obtener mejores condiciones para uso industrial. La temperatura está alrededor de los 25°C. Muchas formulaciones han sido desarrolladas, siendo el acelerador más utilizado el ferrocianuro de potasio. Sin embargo debido a consideraciones ambientales los cianuros son cada vez menos utilizados.

Investigaciones realizadas en la capa de cromato muestran una delgada capa exterior de ferrocianuro de cromo y óxidos hidratados de cromo, que cubren el grueso de la capa de óxidos hidratados de cromo. Finalmente, en la interfase entre la película y el aluminio, pequeñas cantidades de óxido de aluminio y fluoruro de aluminio están presentes, tal como se ve en la figura 1-1. Las capas de conversión de cromatos tienen una capa predominante amarilla sobre el sustrato y su intensidad varía desde un amarillo iridiscente hasta un dorado oscuro. El peso de la capa está entre 0,4 a 1,0 g/m<sup>2</sup>. El valor límite de 1,0 g/m<sup>2</sup> ha sido establecido debido a que ésta se puede volver pulverulenta.



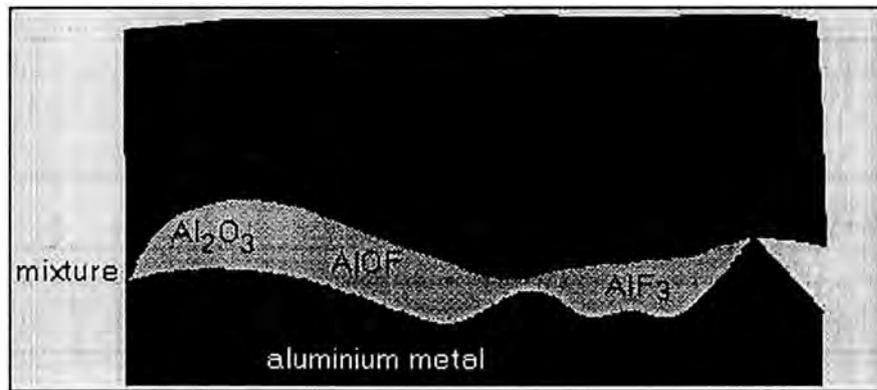
**Figura 1-1: Cromato Amarillo.**

#### 1.2.7.2. Cromatizado Verde

El cromatizado verde es también llamado fosfocromatizado. El componente principal de estos baños son el ácido fosfórico o un fosfato ácido, ácido fluorhídrico, ácido crómico u otra fuente de cromo hexavalente. El pH de estos baños está comúnmente entre 1,7 y 1,9, pero en algunos casos puede ser más bajo. El pH es mantenido agregando ácido fosfórico y un componente tampón. La temperatura en el baño debe estar entre 25 y 30°C.

Investigaciones de la capa de cromatizado verde muestran que el grueso de la capa consiste en una forma hidratada de un fosfato de cromo con pequeñas cantidades de óxido de cromo presente. El óxido de cromo está concentrado cerca de la superficie, mientras que el óxido y el fluoruro de aluminio están presentes en

la zona, intermedia tal como en el caso del cromatizado amarillo, como se muestra en la figura 1-2. Las capa de fosfocromatizado son verdes y su intensidad varía entre el verde iridiscente hasta el verde oscuro, como su peso está entre 0,4 a 1,2 g/m<sup>2</sup>. La capa debe ser tan uniforme como sea posible, adhiriéndose al substrato y estar libre de polvo. Sin embargo, en la examinación visual, el color y la uniformidad pueden variar tanto del material como de las condiciones de la superficie.



**Figura 1-2: Cromatizado Verde**

**CAPITULO 02:**  
**TOXICOLOGIA DEL CROMO**

## 2.1. Generalidades

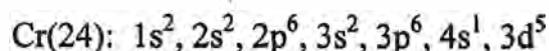
El elemento cromo pertenece a la familia del grupo 16 (VIB) de la tabla periódica conjuntamente con los elementos molibdeno y tungsteno. El cromo no existe libre en la naturaleza siendo su mineral más importante la cromita o cromito ferroso de fórmula  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ . El nombre cromo deriva de la palabra griega Chroma, color, debido a que el elemento en solución forma especies coloreadas. En la tabla 2-1 se muestran algunas propiedades del cromo:

**Tabla 2-1: Propiedades del Cromo:**

Número Atómico	24
Masa Atómica	52.05
Isótopos (%)	
52	83.78
53	9.43
50	4.49
54	2.30
Densidad a 20°C, g/cm <sup>3</sup>	7.19
Punto de Fusión, °C	1903
Punto de Ebullición, °C	2475

El cromo es un metal muy duro, cristalino y de color plateado. No se empaña en el aire, pero se oxida al calentarlo a elevada temperatura formando óxido crómico,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El metal se disuelve en ácidos clorhídrico y sulfúrico y se pasiva en ácido nítrico. Aparte de su empleo en la industria galvanoplástica, el cromo encuentra gran aplicación en los procesos de curtido de pieles pues su uso reduce el tiempo de curtido en aproximadamente un 70%.

La estructura atómica del cromo metálico corresponde a la siguiente configuración electrónica que se indica:



La configuración  $4s^1, 3d^5$  le confiere sus propiedades de metal de transición con valencias múltiples. Los estados de oxidación son  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$  ) y  $Cr^{6+}$ .

El cromo es un elemento que se encuentra naturalmente en rocas, animales, suelo y polvos y gases volcánicos. El cromo se encuentra presente en muchas formas en el ambiente. Las formas más comunes son el cromo metálico (0), el cromo trivalente (III) y hexavalente (VI). El cromo (III) está presente en muchos alimentos y es un nutriente esencial para el ser humano debido a que promueve la acción de la insulina en los tejidos del cuerpo para que las proteínas, grasas y azúcares puedan ser usados por éste. En cambio el cromo (0) y el cromo (VI) son generalmente producidos en procesos industriales. El cromo metálico, el cual es la forma de la especie cromo (0), es un sólido gris plateado con un punto alto de fusión. Es usado mayormente en la fabricación de acero y otras aleaciones. El mineral cromita es la forma trivalente más común del cromo, usada como revestimiento de hornos industriales, para la fabricación de metales y aleaciones y diversos compuestos químicos. Los compuestos del cromo, tanto trivalente como hexavalente producidos por la industria química son utilizados para el plateado, fabricación de tintes y pigmentos, curtido de cuero y preservación de la madera. Pequeñas cantidades son utilizadas en lodos de perforación, inhibidores de corrosión, textiles, y toner para máquinas de fotocopiado.

## **2.2. Movimiento del Cromo sobre el Medio Ambiente**

El cromo entra en el aire, agua y suelo mayormente en la forma trivalente y hexavalente como resultado de procesos naturales y actividades humanas. Las emisiones de la quema de combustibles fósiles, la producción de acero pueden incrementar la concentración de cromo (III) en el aire. En cambio, la soldadura de acero inoxidable, la manufacturación química y el uso de compuestos que contienen cromo hexavalente aumentan los niveles de cromo (VI) en el aire. Las aguas de desecho de las operaciones de electroplateado descargan cromo (VI). El curtido de cuero, la industria textil y todas las que utilicen tintes y pigmentos

descargan ambas especies en las aguas. Los niveles de las dos especies de cromo se va incrementando mayormente por el desecho de productos comerciales que contienen cromo, tales como los desechos industriales y la ceniza de las instalaciones termoeléctricas.

En el aire, los compuestos de cromo se presentan mayormente como partículas en polvo. Este polvo eventualmente cae sobre la tierra y el agua. La lluvia y la nieve remueven el cromo del aire. Normalmente los compuestos de cromo permanecen en el aire no más de diez días. Aunque la mayoría del cromo en el agua se sedimenta en los reservorios de agua, una pequeña cantidad podría estar disuelta en el agua. Los peces no acumulan mucho cromo en sus cuerpos. La mayor parte del cromo que se encuentra en el suelo, sin embargo, se disolverá en el agua y podría migrar hasta la napa freática. El movimiento del cromo dependerá del tipo y condiciones del suelo y otros factores ambientales.

### **2.3. Movimiento del Cromo en el Cuerpo Humano**

El cromo puede entrar en el cuerpo cuando se respira, se come o se bebe agua que contiene cromo. En general, el cromo hexavalente es absorbido por el cuerpo más fácilmente que el cromo trivalente; pero una vez dentro del cuerpo, el cromo (VI) cambia a cromo (III). Cuando se respira aire que contiene cromo, las partículas se depositan en la parte superior de los pulmones y es muy probable que puedan ser expectoradas y tragadas. Las partículas que se depositen en la parte inferior de los pulmones son probables de permanecer por un largo tiempo, por lo que también sería posible pasen por el revestimiento de los pulmones y entren al torrente sanguíneo. Una vez en la sangre, el cromo es distribuido a todas las partes del cuerpo. Luego el cromo pasará por los riñones y será eliminado por la orina en pocos días. Una persona ingiere una pequeña cantidad de cromo al día. La mayoría del cromo que es tragado sale a través de las heces y nunca entra a la sangre. Una pequeña cantidad (entre 0,4% y 2,1%) pasará a través de las paredes de los intestinos y entrará al torrente sanguíneo. El cromo trivalente presente en los alimentos puede unirse a otros compuestos que hacen más fácil el ingreso del cromo al organismo a través del estómago y los intestinos. Esta forma de cromo

es usada por el cuerpo humano para llevar a cabo sus funciones vitales esenciales. Si la piel entra en contacto con el cromo, una pequeña cantidad entrará en el cuerpo a menos que la piel sea dañada.

#### **2.4. Efectos del Cromo sobre la salud:**

El cromo (III) es un nutriente esencial que ayuda al cuerpo a que el cuerpo pueda absorber las proteínas, grasas y azúcares. Una ingesta de 50 a 200  $\mu\text{g}$  de cromo (III) diaria es recomendada para adultos. En promedio, los adultos en los Estados Unidos ingieren un estimado de 60 a 80  $\mu\text{g}$  de cromo diario en su alimentación. Por lo tanto la dieta de mucha gente no provee la cantidad necesaria de cromo(III). Si no hubiese cromo en la dieta, el cuerpo comienza a perder la habilidad de procesar el azúcar, las proteínas y la grasa adecuadamente, lo cual resulta en una pérdida de peso, un funcionamiento incorrecto del sistema nervioso o una condición parecida a la de un diabético. Es por esto que los compuestos del cromo trivalente han sido utilizados como suplementos dietéticos y son beneficiosos en dosis recomendadas.

Los efectos de la exposición del cromo (III) y el cromo (VI) están bien descritas en la literatura. En general, la forma hexavalente del cromo es mucho más tóxica que su forma trivalente. La inhalación de altos niveles (mayores a 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de cromo (VI), como ácido crómico o trióxido de cromo, puede causar irritación en la nariz, picazón, sangrado nasal, úlceras y hoyos en el septum nasal. Estos efectos son observados en trabajadores que hacen o usan el cromo hexavalente por muchos meses o quizá muchos años. Los efectos a periodos largos de exposición han sido asociados con el cáncer a los pulmones en trabajadores expuestos a 100 o 1000 veces la concentración encontrada en un ambiente natural. El cáncer de pulmón podría ocurrir mucho tiempo después de que la exposición de cromo ha terminado. Se cree que el cromo hexavalente es el principal responsable del cáncer de pulmón por el aumento de casos de trabajadores que fueron expuestos a niveles altos de cromo en el aire de su entorno de trabajo.

El respirar pequeñas cantidades de cromo (VI) por periodos cortos de tiempo no causan problemas en la mayoría de la gente. Sin embargo, altos niveles de cromo en el ambiente de trabajo puede causar ataque de asma en la gente que es alérgica al cromo. La respiración de cromo (III) no causa irritación de la nariz o boca en la mayoría de la gente. De la misma manera, pequeñas cantidades de cromo (VI) que hayan sido tragadas no provocarán daños. Sin embargo, la ingestión accidental o intencional de grandes cantidades pueden causar úlceras, convulsiones, daños al hígado y a los riñones e incluso la muerte.

Los niveles de cromo (VI) que pueden causar efectos son mucho más grandes que los que se puede encontrar en el agua o los alimentos. Aunque el cromo trivalente en pequeñas cantidades es un nutriente esencial, la ingestión de grandes cantidades de cromo (III) puede causar problemas de salud. Los trabajadores que manejan líquidos o sólidos que contienen cromo hexavalente han desarrollado úlceras en la piel. Alguna gente es extremadamente sensitiva a ambas especies. Las reacciones alérgicas consisten en un enrojecimiento severo y la hinchazón de la piel es evidente. La exposición al cromo (III) tiene menores efectos que la exposición al cromo (VI); pero puede causar picazón en la piel de las personas que son muy sensibles al cromo.

No se tiene información confiable acerca de que cualquier especie del cromo pueda tener efectos dañinos sobre la reproducción o causar defectos de nacimiento en los seres humanos, aunque no significa que la exposición al cromo a la que mucha gente está no cause efectos en la reproducción o en el desarrollo.

**CAPITULO 03:**  
**ASPECTOS LEGALES**

### **3.1. Revisión de la legislación vigente**

El Decreto Legislativo N°613, “Código del Medio Ambiente y los Recursos Naturales”, establece los principios esenciales para una adecuada gestión ambiental. Entre los aspectos más importantes se puede remarcar los siguientes:

El derecho a un medio ambiente saludable.

Define los lineamientos de la política ambiental.

La obligación de la presentación de un estudio de impacto ambiental (EIA), para toda actividad que pueda provocar daños no tolerables al ambiente.

La prohibición de arrojar cualquier sustancia contaminante que alteren las aguas.

El fomento de la defensa y la conservación del medio ambiente.

El Decreto Legislativo N°757 “Ley Marco para el Crecimiento de la Inversión Privada” es promulgado con el objetivo de otorgar marco de seguridad normativa y garantías de estabilidad para inversionistas. Entre lo más resaltante se puede señalar que:

Define quién es la autoridad competente y el criterio para su determinación, que son los Ministerios correspondientes a las empresas.

La autoridad competente determinará qué actividades pudiesen exceder de los niveles o estándares tolerables de contaminación, los cuales requerirían necesariamente la elaboración del Estudio de Impacto Ambiental previo al desarrollo de dichas actividades.

El Decreto Supremo N°019-97-ITINCI aprueba el Reglamento de Protección Ambiental para el Desarrollo de Actividades de la Industria Manufacturera, el cual está de acuerdo con el Artículo 67° 11 de la Constitución Política del Perú, el D.L. 613 “Código del Medio Ambiente y los Recursos

Naturales” y el D.L. 757 “Ley Marco para el Crecimiento de la Inversión Privada”. En este reglamento se hacen los siguientes alcances:

Se define una jerarquía en las prácticas para la disminución de elementos contaminantes: Se empieza con la prevención de la contaminación como la medida principal para la reducción de la emisión de agentes contaminantes. En caso que no se pudiese, el reciclaje y la reutilización son prácticas aceptadas. Si ninguna de éstas fuese aplicable, se recurrirá a las prácticas de tratamiento final y a la correcta disposición de los residuos.

Se define como autoridad competente al Ministerio de Industrias, Comercio, Turismo e Integración (MITINCI) como la autoridad competente para el sector manufacturero. En la actualidad la responsabilidad recae sobre el Ministerio de la Producción (artículos 4° y 5° de la Ley N°27789).

Asignan las Responsabilidades y Obligaciones de los Titulares en lo relacionado a la gestión ambiental.

La obligación de presentar un Programa de Adecuación y Manejo Ambiental (PAMA) para cualquier actividad productiva que esté en curso. Los PAMA son exigibles a las empresas que tengan actividades en curso a la fecha de promulgación de normas que contengan obligaciones ambientales que impliquen una adecuación. La presentación del PAMA se sujetará a los plazos y condiciones que apruebe la Autoridad Competente. En el PAMA se incluirán los procesos tecnológicos que servirán para la ejecución de programas de prevención de la contaminación, así como las acciones e inversiones necesarias para la reducción de los agentes contaminantes de acuerdo a la jerarquía de reducción de la contaminación.

Hasta el momento solo cuatro sectores tienen sus Límites Máximos Permisibles establecidos: Cemento, Papel, Curtiembre y Cerveza.

### **3.2. Determinación de un Límite Máximo Permisible Tentativo:**

A pesar de los avances en materia de legislación ambiental, en la actualidad no existe ninguna ley que regule la concentración de cromo en los efluentes industriales (límites máximos permisibles), aunque se cuenta con un límite de concentración, dado por la Ley General de Aguas, que varía según el uso que se le dé al agua (estándares de calidad ambiental).

Algunos límites máximos permisibles y estándares de calidad dados en distintos países y en organismos internacionales, se muestran en la tabla 3-1 de la siguiente página:

**Tabla 3-1: Límites Máximos Permisibles en diversas partes del Mundo:**

Organismo o documento regulador	Concentración (mg/L)
<p align="center"><b>Modif. Ley General de Aguas - Perú (N° 007-83-SA) Jun 1996</b></p> <p align="center"><b>Límites de sustancias potencialmente peligrosas:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cromo en aguas de abastecimiento doméstico, aguas de zonas recreativas, de pesca y de preservación de fauna acuática</li> <li>- Cromo en aguas para riego de vegetales de consumo crudo</li> </ul>	<p align="center">0,05</p> <p align="center">1,00</p>
<p align="center"><b>Organización Mundial de la Salud</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Estándar europeo para agua potable - Cromo(VI)</li> </ul>	<p align="center">0,05</p>
<p align="center"><b>Environmental Protection Agency - Estados Unidos, 1999</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Límite máximo permisible o UTS por método TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)</li> <li>- Concentración máxima en aguas subterráneas - Cromo</li> <li>- Estándar de agua potable - Cromo</li> <li>- Estándar de agua ambiental - Cromo(III)</li> <li>- Estándar de agua ambiental - Cromo(VI)</li> </ul>	<p align="center">0,6</p> <p align="center">0,05</p> <p align="center">0,1</p> <p align="center">170</p> <p align="center">0,05</p>
<p align="center"><b>Banco Mundial</b></p> <p align="center">Proyect Guidelines for Electroplating</p>	<p align="center">0.5</p>
<p align="center"><b>Norma oficial mexicana NOM-CCA-017-ECOL/1993 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cromo hexavalente - promedio diario</li> <li>- Cromo hexavalente - instantáneo</li> <li>- Cromo total - promedio diario</li> <li>- Cromo total - instantáneo</li> </ul>	<p align="center">0,1</p> <p align="center">0,2</p> <p align="center">1,0</p> <p align="center">1,2</p>

Lo que se busca con esta revisión, mas que respetar una norma ya existente, es anticiparse a alguna regulación que podría imponerse en un futuro cercano. Como base para nuestros cálculos, se ha considerado como límite máximo permisible el valor de 0,05 mg/L de Cr(VI), límite establecido por la OMS y la EPA.

**CAPITULO 04:**  
**PREVENCIÓN DE LA**  
**CONTAMINACION**

#### **4.1. Antecedentes Históricos**

La contaminación industrial contribuye de manera significativa a la degradación del medio ambiente. A lo largo de la historia de la industrialización, se han desarrollado diferentes “soluciones” para este problema. Cuando el nivel de contaminación de los ríos y de la atmósfera alcanzó niveles que influyeron negativamente sobre la calidad de vida de la población, se construyeron las chimeneas altas en las fábricas y se bajó la concentración de la contaminación del agua usando más agua. En otras palabras, la dilución pareció ser la estrategia adecuada para hacer que nos olvidemos del problema.

Este sistema llegó a sus límites cuando se descubrió que la calidad del ambiente seguía deteriorándose. Buenos ejemplos son la lluvia ácida en gran parte de Europa y el río Rin en Alemania. El próximo paso era la instalación de filtros y plantas de tratamiento para tener desechos menos agresivos. Gran parte de la industria todavía se encuentra en esta etapa. Sin embargo, el tratamiento de los desechos deja mucho que desear en cuanto a su efectividad para la protección del medio ambiente. Además la inversión en las tecnologías “al final de la línea” y los costos de operación y mantenimiento del equipo representan un gasto importante para las empresas.

En los años sesenta y setenta, inicialmente en los Estados Unidos de América, ganó fuerza un concepto llamado “Pollution Prevention” o prevención de la contaminación. Ya era suficiente el esfuerzo hecho para ver qué se hacía con todas las sustancias que nadie quería. Ahora la pregunta era: “¿por qué no evitamos la generación de estas sustancias en primer lugar?”. En la mayoría de los casos la generación de residuos era simplemente un resultado de procesos de producción ineficientes. Tanto tecnologías como técnicas de producción, parecían tener un gran potencial para reducir la generación de residuos en la fuente, teniendo un triple impacto positivo sobre el desempeño de la empresa: ahorros de materia prima e insumos, ahorros en los costos de tratamiento de residuos y un impacto ambiental menos negativo.

En la cumbre de la tierra, en Río de Janeiro (1992), este concepto ha sido propuesto como una de las soluciones elementales para el problema mundial de la contaminación del medio ambiente. La ONUDI (Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial) y el PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente) desarrollaron un programa para promover la “Producción más Limpia” en los países en vías de desarrollo. Los países industrializados asumieron el compromiso de hacer lo mismo en sus países.

Hoy en día, diferentes términos como “Producción más Limpia”, “Minimización de desechos” o “Prevención de la Contaminación” son usados para expresar opciones que tratan de reducir el impacto ambiental de la producción de bienes o servicios, yendo más allá del tratamiento “al final de la línea” utilizado convencionalmente.

En los Estados Unidos, la Política Nacional de Prevención de la Polución se encuentra bajo la Sección 6602 (b) del Acta de Prevención de la Polución de 1990, el Congreso de los Estados Unidos establece una política nacional que dice lo siguiente:

- La polución debe ser prevenida o reducida en la fuente cuando fuese posible.
- La polución que no puede ser prevenida debe ser reciclada de una manera ambientalmente posible cuando sea posible.
- La polución que no puede ser prevenida o reciclada debe ser tratada de una forma ambientalmente segura cuando sea posible; y
- La disposición u otra emisión al ambiente debe ser empleada como última alternativa y debe ser conducida de una manera ambientalmente segura.

## **4.2. Definiciones**

### **4.2.1. Prevención de la Polución**

Es la utilización de procesos, prácticas, materiales o productos que evitan, reducen o controlan la contaminación, lo que puede incluir el reciclado, el

tratamiento, los cambios de procesos, los mecanismos de control, el uso eficiente de los recursos y la sustitución de materiales

#### **4.2.2. Producción Más Limpia (PML)**

“La Producción más limpia (PML) es la aplicación continua de una estrategia ambiental preventiva e integrada para los procesos, productos y servicios, a fin de incrementar la eficiencia y reducir los riesgos sobre la población humana y el ambiente”. (PNUMA-ONUUDI).

#### **4.2.3. Enfoques Específicos a la Prevención de la Polución**

Los enfoque de la prevención de la polución pueden ser aplicados a toda actividad generadora de polución. Estas prácticas pueden incluir técnicas de conservación y cambios en el manejo de las prácticas para prevenir el daño a ecosistemas sensibles. La prevención de la polución no incluye prácticas que creen nuevos riesgos de problemas .

#### **4.2.4. Prácticas Fuera de la Definición de Prevención de la Polución**

Bajo el acta de Prevención de la polución, el reciclaje, recuperación de la energía, tratamientos al final de la línea y la disposición final no están incluidos dentro de la definición de prevención de la polución. Algunas prácticas comúnmente conocidas como “reciclaje en el proceso” podrían calificar como prevención de la producción. El Reciclaje que es conducido de una punto de vista ambiental podría compartir muchas de las ventajas de la prevención. Esto reduce la necesidad de tratamientos o disposiciones finales, y conserva energía y otros recursos.

#### **4.2.5. Importancia de la Prevención de la Polución**

El enfoque de prevención de la polución es importante ya que a partir de su definición lo que realizará es la evaluación del proceso de tal manera que se escogerá la solución que sea la más conveniente desde el punto de vista de la producción como del punto de vista ambiental.

#### **4.2.6. Estrategias de Planta**

A nivel de planta, un número de cosas pueden ser hechas para minimizar el impacto de los requerimientos de calidad ambiental. Estas incluyen:

1. Mantener un acucioso inventario de fuentes de emisión.
2. Evaluar continuamente las operaciones para identificar modificaciones potenciales que podrían reducir o eliminar cualquier impacto ambiental.
3. Asegurar que exista y se siga un programa de mantenimiento preventivo.
4. Investigar las tecnologías existentes y emergentes para el control de la polución.
5. Mantenerse bien informado sobre las regulaciones y el sentido en el que se están moviendo.
6. Trabajar con las agencias reguladoras y mantener una comunicación abierta para discutir los efectos que las regulaciones podrían tener.
7. Mantener al público informado a través de un buen programa de relaciones públicas.

#### **4.3. Jerarquía de la Prevención de la Polución**

La jerarquía determinada en el Acta de Prevención de la Polución de la USEPA establece el orden en el cual las actividades de manejo de residuos deben ser empleadas para reducir el manejo de residuos generados. La metodología preferida es la reducción de la polución, como se indica en la figura 4-1. Este acercamiento en realidad precede al manejo de residuos tradicional dirigiendo la fuente del problema antes de su ocurrencia.

La jerarquía de la prevención de la polución tiene cuatro alternativas:

1. Reducción de la Fuente
2. Reciclado
3. Tratamiento

#### 4. Disposición Final

A pesar que las políticas de la EPA no contemplan el reciclado o el tratamiento como reales métodos de reducción de la polución de por sí , estos métodos presentan la oportunidad de reducir la cantidad de residuos que de otra manera serían descargados al medio ambiente. Claramente, la definición de prevención de la polución debe ser entendida como apreciar y aplicar plenamente dichas técnicas.

La minimización de residuos generalmente considera que todos los métodos de la jerarquía de la EPA (a excepción de la disposición final) son apropiados para reducir el volumen de la cantidad de residuos que requieren ser dispuestos. La definición de reducción de la fuente es aplicada en el acta de prevención de la polución. Sin embargo es “cualquier práctica para reducir la cantidad de cualquier sustancia peligrosa o contaminante que podría ser lanzada al medio ambiente previo de ser reciclado, tratado o dispuesto,” La reducción de la fuente, es por lo tanto considerada como la verdadera prevención de la polución y tiene la prioridad más alta en la jerarquía de la EPA.

##### 4.3.1. Reducción de la Fuente

La reducción de la fuente es la estrategia más aceptable dentro del concepto de producción más limpia, es por esta razón que encabeza la prioridad de las acciones a tomar. Existen varias opciones existen para lograr este objetivo.

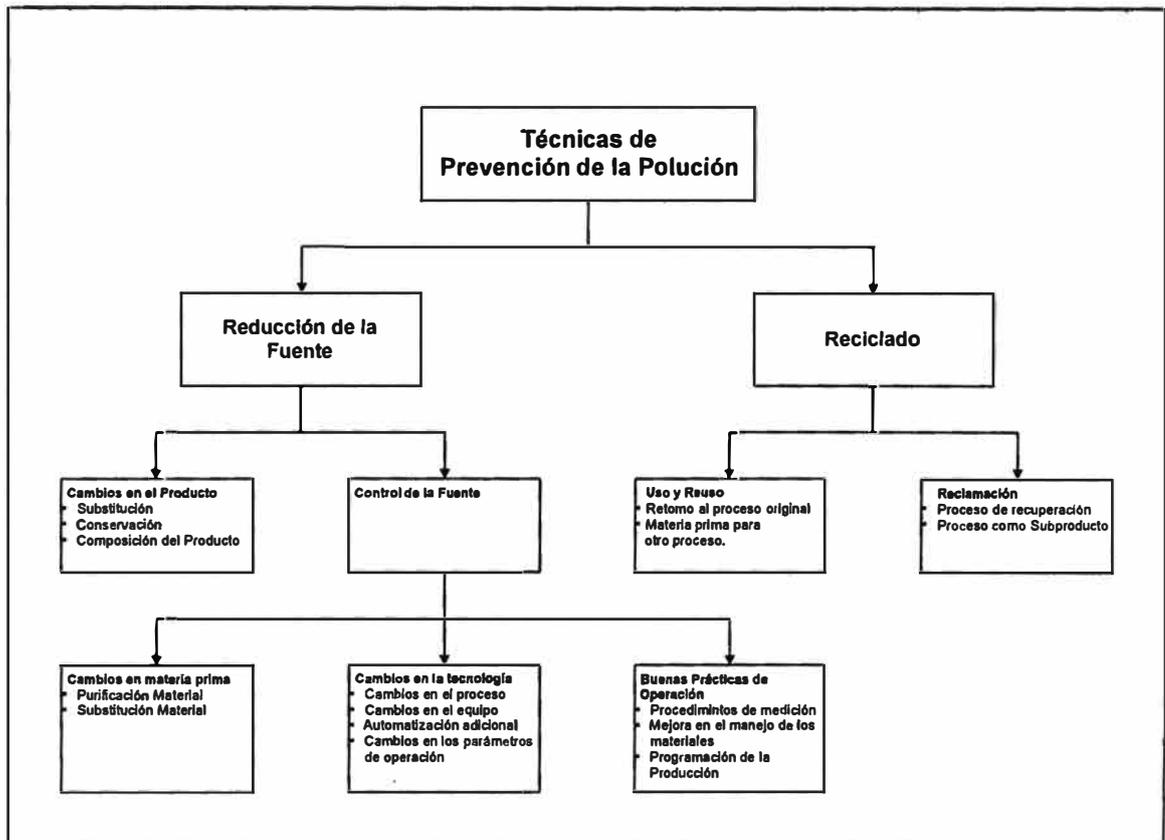
Se define "reducción de la fuente" a toda aquella practica que reduce:

- La cantidad de toda sustancia peligrosa o contaminante que entre a cualquier corriente de desecho lanzadas al medio ambiente (incluidas las emisiones fugitivas) previas al reciclado, tratamiento, o disposición final, y
- El peligro contra la salud pública y el medio ambiente asociadas con la emisión de dichas sustancias o contaminantes.

También se define como toda práctica que reducen o eliminan la creación de agentes contaminantes a través del:

- Incremento de la eficiencia en el uso de materia prima, energía, agua u otros recursos, o
- La protección de los recursos naturales por conservación.

Las principales formas de lograr la reducción en la fuente son las siguientes:



**Figura 4-1: Jerarquía de la Prevención de la Polución.**

#### 4.3.1.1. Modificación del Producto

En muchos casos el cambio del diseño de un producto no es una opción factible en determinado plazo o bien, no es suficiente para mejorar el desempeño ambiental de la organización.

La empresa puede haber invertido mucho en el diseño y esta inversión tiene que ser recuperada, o tal vez, la empresa misma no quiere cambiar el diseño, porque piensa que el producto tal como está es exactamente lo que el cliente quiere. En estos casos hay que analizar detalladamente el proceso de producción

para identificar opciones de producción más limpia. Más adelante se hablará de la metodología a usar para efectuar este análisis.

Las opciones pueden ser divididas en tres categorías:

#### **4.3.1.2. Sustitución de Insumos:**

Ejemplos son: la sustitución de agentes de refrigeración que dañan la capa de ozono (Freón 12) por agentes no dañinos al medio ambiente, la sustitución de pinturas a base de solventes con pinturas a base de agua, etc.

#### **4.3.1.3. Modificación de Tecnología**

La gama de medidas en esta categoría es muy amplia. Empezando con ligeras modificaciones a un cierto equipo y terminando con la sustitución completa de las maquinarias usadas por nuevas, más eficientes. Algunos de los factores a tomar en cuenta son: la vida útil de las maquinarias viejas (en qué medida se ha recuperado ya la inversión), la ventaja competitiva que puede traer una tecnología nueva, (implicaciones para la calidad del producto, reducción de costos de operación, etc.) y las metas concretas en términos de la reducción del impacto ambiental.

#### **4.3.1.4. Mejores Prácticas**

Los procesos de producción incluyen mucho más que la tecnología misma. Hoy en día, conceptos como “Mejor Tecnología Disponible (Best Available Technology)” se convierten más y más en “Mejor Técnica Disponible”. En otras palabras, la forma de operar y mantener un proceso influye significativamente sobre su eficiencia. Mejores Prácticas son la herramienta preferida de muchos técnicos que aplican producción más limpia. Una buena parte de las medidas de “mejores prácticas” son competencia del campo de la eficiencia energética. Son ejemplos mejorar el aislamiento de tuberías, optimizar los motores eléctricos, evitar fugas en los sistemas de vapor y de aire comprimido.

También se puede mejorar la eficiencia del uso de los insumos y materias primas, por ejemplo dosificando sustancias caras a través de programas de computadoras. Otras mejores prácticas incluyen también medidas más sofisticadas: optimización de temperaturas de proceso, mejorar el sistema de inventarios para reducir la cantidad de productos vencidos, etc.

#### **4.3.2. Reciclado**

El reciclado (o reutilización) se refiere al uso de materiales que deberían ser dispuestos como un producto de desecho. Un buen ejemplo es una batería recargable. No pueden ser directamente utilizadas pero pueden ser recuperadas in situ con métodos tales como la destilación. Cuando el reciclado en sitio no es factible de ser realizada, la recuperación fuera de sitio por una instalación comercial es posible. Cada técnica de manejo es considerada secundaria a la reducción de la fuente de contaminación y debe ser solamente considerada cuando la contaminación no puede ser prevenida.

El reciclado interno es una de las opciones más usados en la industria. Un ejemplo es la reutilización de productos con defectos en una empresa de extrusión de PVC para la producción de mangueras. El producto defectuoso se muele y se mezcla con materia prima virgen. Generalmente, esta opción se usa en la producción de productos de calidad inferior. Este ejemplo muestra claramente las desventajas del reciclado interno: Cuando el producto entra al proceso nuevamente, ya ha causado una serie de costos no recuperables (energía, mano de obra, uso de la maquinaria, etc.). Por lo tanto el reciclado interno se considera la opción menos “pura” dentro del concepto de producción más limpia. Sin embargo, es una opción válida y su implementación es deseable.

#### **4.3.3. Tratamiento**

El tratamiento de los residuos es el tercer elemento de la jerarquía y debe ser utilizada solo en ausencia de cualquier clase de reducción de polución factible u oportunidad de reciclado. Los tratamientos de residuos involucran el uso de procesos químicos, biológicos o físicos con el objeto de reducir o eliminar

material de desecho. La incineración de residuos está incluida en esta categoría y es considerada preferible a otros métodos (químicos, físicos o biológicos) debido a que la incineración puede destruir permanentemente los componentes peligrosos en los materiales de desecho. Adicionalmente reduce el volumen de residuos a ser tratados.

#### **4.4.4. Disposición Final**

Muchos de los estos elementos de prevención de la polución son usados en la industria en combinación para lograr la mayor reducción de los residuos. Los residuos que no puedan ser prevenidos o tratados de otra forma pueden ser dispuestos solamente como última instancia.

#### **4.4. Análisis de la Situación**

Antes de poder determinar el tipo de sistema que se utilizará para la reducción del cromo hexavalente, se debe hacer un paréntesis para determinar si es que, de una manera u otra se puede reducir el agente contaminante desde su fuente de emisión y no al final de la línea como se planea hacer. Para eso se seguirá la secuencia de pasos que se recomiendan para los temas referentes a prevención de la contaminación.

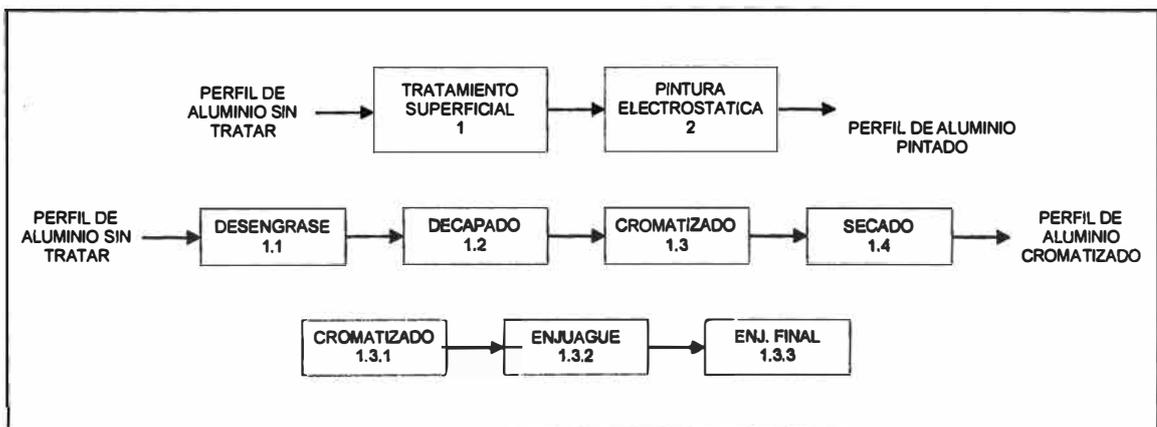
##### **4.4.1. Mapeo del Proceso**

Para poder lograr un enfoque detallado referente a si es factible la utilización de productos alternativos a los tratamientos tradicionales que utilizan cromo hexavalente como su componente principal, se cuenta con una serie de herramientas que permiten tanto juntar, listar, clasificar y comparar toda información relacionada con el proceso. Con esta finalidad se utilizan los mapas de proceso, que ayudarán para saber más acerca del uso y las pérdidas de insumos en un proceso y aclarar lo que ya se sabe son las tareas básicas de un proceso de caracterización. Estas tareas involucran juntar, listar, clasificar y comparar la información disponible acerca del proceso.

El realizar mapas de proceso es de utilidad debido a que se hacen todas las relaciones “visibles” dentro del proceso. Además, ayuda a no restringir la atención hacia el proceso principal, ya que nos permite ver también las operaciones auxiliares que podrían tener un impacto en el proceso principal.

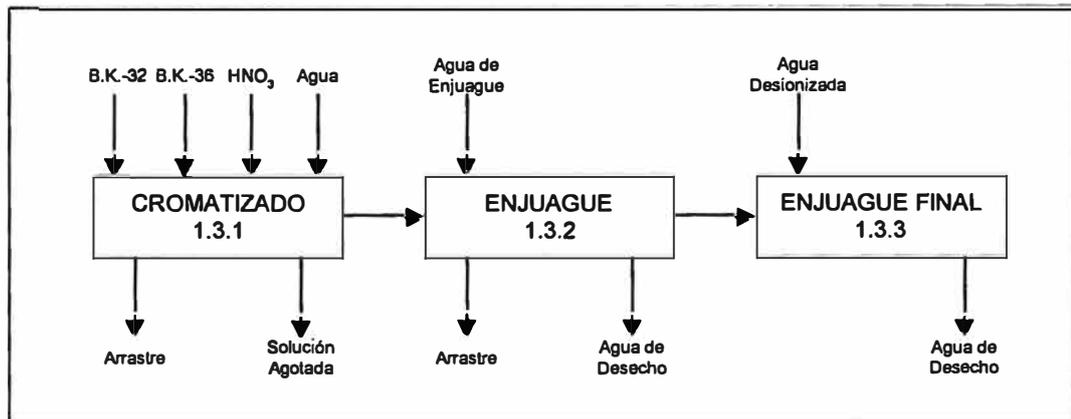
Para poder tener una mejor visión de la situación, se recurre a la utilización de mapas de proceso jerárquicos, que consiste en representar los procesos en no más de seis objetos, a su vez que cada subprocesso podría ser desglosado siguiendo la regla de no más de seis objetos, debido a que es el número máximo de objetos con los cuales la personas pueden hacer una revisión rápida. A Diferencia de otros tipos de representación, tales como los diagrama de flujo de proceso, si bien es cierto tienen mejor nivel de detalle, no favorecen tanto para la identificación de la posibles mejoras que se podrían aplicar al proceso en todos sus aspectos.

En la Figura 4-2 se muestra el mapa global del proceso de pintura electrostática. En su primer nivel se observan los dos procesos principales, que son el pretratamiento superficial de la superficie y la aplicación de la pintura en polvo. Para el segundo nivel, se puede observar el detalle de las operaciones que se realizan durante el tratamiento de los perfiles de aluminio, y es de ahí de donde sale un tercer nivel en donde se observa el proceso en el cual tenemos interés, que es en el cromatizado y en los dos enjuagues posteriores.



**Figura 4-2: Mapa Global del Proceso.**

Hasta este punto se ha logrado identificar la parte de todo el proceso que requiere nuestra atención. En la Figura 4-3 se muestra en detalle los insumos utilizados para realizar el cromatizado, así como los efluentes producidos por el proceso:



**Figura 4-3: Mapa del Proceso de Cromatizado**

En la figura 4-3 se puede observar tanto el proceso en sí, que es el cromatizado, como el enjuague posterior que siempre tiene que existir entre todos los procesos para impedir la contaminación cruzada de los baños. Adicionalmente, esta planta en particular tiene una tina de enjuague final, la cual trabaja con agua desionizada con una conductividad menor a  $20\mu\text{S}/\text{cm}$ , con la cual la superficie de las piezas quedan listas para la aplicación de la pintura en polvo sobre su superficie.

En la tina de cromatizado se observa que los ingresos de insumos que se utilizan durante la operación del proceso: El B.K.-36, si es que se requiere un cromatizado amarillo o el B.K.-32 si es que se requiere un cromatizado verde. Se utiliza ácido nítrico para corregir los valores de pH, ya que se requiere trabajar entre valores de 2,5 a 3,5. También se considera el agua consumida tanto para la preparación del baño como la consumida por reposición. En las salidas del cromatizado se consideran las pérdidas por arrastre que normalmente ocurren y va a parar a la tina de enjuague posterior, a la vez que, de acuerdo a las recomendaciones del proveedor de los insumos, la solución debe ser cambiada. El proveedor de productos químicos recomienda que la solución debe ser cambiada cada vez que la concentración de cromo trivalente sea el 50% de la concentración

de cromo total. Por lo expuesto anteriormente se puede ver que el principal problema sería la disposición de la solución de cromatizado que se debería descartar.

Para el caso de las tinas de enjuague la situación es similar salvo por el tipo de agua que ingresa. En el caso de la primera tina, el agua de enjuague sería agua sin ningún tratamiento, mientras que en la segunda debe ser agua desionizada con una conductividad menor a  $20\mu\text{S}/\text{cm}$ . Para el caso de las salidas, solo la primera tendría una pérdida por arrastre a la tina continua, mientras que en el enjuague con agua desionizada el agua remanente sería evaporada por un proceso de secado posterior. En ambos casos existiría un efluente que contendría cromo hexavalente, con la diferencia de en estos casos la emisión sería continua y que la concentración del agente contaminante sería menor, a diferencia de la tina de cromatizado, que su efluente principal no es emitido de manera continua. En esta tesis solo se va a concentrar en la eliminación del cromo a concentraciones relativamente altas. De esta forma con el uso de mapas de proceso se ha identificado las fuentes de emisión de los agentes contaminantes.

#### **4.4.2. Aplicación de la Metodología**

De acuerdo a lo revisado anteriormente, para lograr la implantación de una política de producción más limpia se tiene una jerarquía, la cual da una pauta para poder determinar las posibles alternativas de solución:

##### **Reducción de la Fuente**

##### **Cambios en el Producto**

El producto en sí, que son perfiles pintados de aluminio para uso arquitectónico no es en realidad el problema respecto a la generación de algún residuo que sea tóxico. La característica de este tipo de productos es el ser adquirido sólo una vez, que es en el momento de la instalación de los acabados de la edificación y en la práctica tienen una duración indefinida en su lugar de instalación siempre y cuando se tenga una serie de cuidados para el mantenimiento del material. Es por esta razón que el enfoque de prevención de la

polución debe estar orientado más hacia el proceso de acabado superficial que al producto en sí.

### **Cambios en el Proceso**

En el párrafo anterior se observaron las características del producto respecto a su tiempo de vida útil. Para lograr que el tiempo de vida de éste sea lo más largo como sea posible, es de vital necesidad que el tratamiento superficial previo a la aplicación de pintura sobre los perfiles garantice la adhesión de la pintura así como se desea mejorarle su resistencia a la corrosión.

Tradicionalmente, el tipo más popular de recubrimiento para este tipo de aplicaciones ha sido tanto de fosfato, cromo-fosfato ú óxido de cromo. Los recubrimientos basados en cromo han ido ganando una mayor popularidad debido a sus propiedades de protección contra la corrosión, capas visibles, facilidad en su aplicación, bajo costo y la habilidad para enlazarse con pinturas y otros acabados de tipo orgánico. En consecuencia, éste es el tipo de tratamiento superficial que utiliza la planta que se adquirió. Sin embargo el cromo tiene el problema de ser una amenaza ambiental. Por lo tanto, muchos trabajos han sido hechos para reemplazar los recubrimientos a base de cromo con recubrimientos libres de este metal. Estos recubrimientos han sufridos muchos tropiezos. En general, los recubrimientos originales libres de cromo pueden tener algunas de las propiedades de un recubrimiento de conversión con cromo; pero no logran tener todas. Los recubrimientos libres de cromo pueden ser buenos sustratos para la aplicación de pintura, poseer una buena resistencia a la corrosión; pero no ambas propiedades. Por lo tanto, los sistemas libres de cromo han sido desarrollados para cada tipo de aplicación. Nuevos materiales han sido descubiertos para ser usados en recubrimientos libres de cromo, los cuales han sido formulados para superar las deficiencias de los sistemas originales.

### **Tratamientos Alternativos de conversión para aluminio**

Los recubrimientos de conversión química han sido usados para proteger y mejorar la apariencia del aluminio por muchos años. También son usados para

mejorar la resistencia a la corrosión, proveer una base a la cual se adhieran los diversos tipos de pinturas orgánicas y como un acabado decorativo, tanto solo como con el uso de tintes para su coloración.

### **Primera generación de tratamientos libres de cromo**

Muchas diferentes formulaciones han sido desarrolladas para varias aplicaciones. Los recubrimientos originales libres de cromo han tenido relativo éxito en el sector de la arquitectura. Estos recubrimientos están basados en los ácido fluortitánico, fluorcircónico, fluorsilícico o una combinación de los tres y un ácido poliacrílico. Estos recubrimientos han sido usados para aplicaciones in situ.

Existe muchos de inconvenientes al aplicar este tipo de recubrimiento:

- No es visible.
- Por lo general no puede ser medido en términos de espesor de recubrimiento.
- El polímero tiene la tendencia a encharcarse en ciertas ubicaciones y causar fallas de adhesión.
- Provee poca protección de por sí contra la corrosión.
- La vida del baño suele ser muy corta.
- El desempeño del producto no sería confiable si no es operado apropiadamente, generando una serie de fallas.
- El procedimiento de control para estos baños suele ser difícil.

Como resultado de estos problemas, dichos sistemas no han ganado una amplia aceptación en la industria solamente en unas pocas aplicaciones. Por lo tanto, si se puede manejar los problemas ambientales que acarrear, se escogería mejor quedarse con la aplicación de recubrimientos basados en cromo. En relación al caso, los tres proveedores con los cuales se mantiene contacto (Chemal, Alsan y Henkel) ofrecen sistemas libres de cromo que utilizan tanto titanio como zirconio.

## **Segunda Generación de Recubrimientos de Conversión**

Debido al avance de la tecnología es que se tiene el desarrollo de los recubrimientos libres de cromo, así como nuevos materiales han sido descubiertos para su uso en formulaciones libres de cromo, las características de desempeño han mejorado de tal forma, que las desventajas de los primeros sistemas libres de cromo han sido superadas, produciendo resultados equivalentes y algunas veces mejores que los tradicionales recubrimientos basados en cromo. Algunas de las tecnologías más recientes están descritas en el Anexo 11.4. Las ventajas y desventajas que ofrecen los recubrimientos de conversión de segunda generación son los siguientes:

Los tratamientos de Segunda Generación tienen las siguientes ventajas:

Eliminar el cromo hexavalente de la línea de producción, por lo que el tratamiento superficial previo al aluminio deja de ser un aspecto ambiental significativo.

Eliminar la necesidad de implementar un sistema de tratamiento de cromo hexavalente al final de la línea, por lo tanto existiría una disminución en los costos de producción.

Se trabajaría con un insumo que es menos tóxico para el personal que opera la planta.

Sin embargo poseen las siguientes características:

**Disponibilidad:** Ninguno de los actuales proveedores no cuenta con alguna de estas alternativas de segunda generación. Además la información que se encuentra de estos productos es muy escasa y en mayoría de los casos sólo de tipo comercial.

**Desempeño:** En la tabla 4-1 se muestra una serie de alternativas al cromo hexavalente como pretratamiento:

**Tabla 4-1: Principales Alternativas para el tratamiento de superficies de aluminio**

Alternativas	Propietario	Tipo
Alcoat 4000	Circle-Proscro Inc.	Fluorcirconio
Alodine 2000	Parker Amchem	Cobalto
Alumicoat 6788	Elf Atochem	Patentado
Alumitec	Alumitec Products Corporation	Anodizado H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Chemcote L497260A	Brent America	Patentado
CFCC	Hughes Aircraft Company	Patentado
SBAA	Boeing Aerospace Corporation	Anodizado H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>

En la tabla 4-2 se muestra el desempeño en tres pruebas relacionadas con tres propiedades que se buscan en los tratamientos de corrosión: Resistencia a la corrosión, adhesión de la pintura y resistencia eléctrica. En la tabla 4-2 se observa que existen productos que tienen desempeños tanto similares como superiores a los de la línea base. Sin embargo, el Alodine 600, que contiene cromo hexavalente, es que ofrece el desempeño más coherente bajo los tres criterios seleccionados y para los tres tipos de aleación. La otra desventaja, la cual es decisiva en la decisión, es que a nivel comercial solo se ofrecen los tratamientos basados en titanio (primera generación). Por otro lado, el anodizar previamente al pintado de los perfiles no es tan factible debido a los costos de la energía eléctrica, aparte que la actual planta de anodizado está trabajando casi al 80% de su capacidad instalada.

**Tabla 4-2: Desempeño de los tratamientos alternativos de conversión en comparación a la línea base:**

	Resistencia a la Corrosión			Adhesión a la Pintura (Escala 1-5)			Resistencia Eléctrica (mOhm/pulg2)		
	2024	6061	7075	2024	6061	7075	2024	6061	7075
Criterio Aceptación	>336			5			<5		
Aleación Aluminio	2024	6061	7075	2024	6061	7075	2024	6061	7075
Línea Base:									
1 Alodine 600	336	1008	1008	4	5	4	2.07	0.61	19.7
Alternativas:									
1 Alcoat 4000	24	336	24	4	3	3	1820	3800	266
2 Alodine 2000	168	336	240	5	3	3	764	2.08	1740
3 Alumicoat 6788	240	1008	1008	5	5	5	3130	2640	737
4 Alumitec	>816	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.	174	N.T.
5 Chemcote	24	504	24	5	5	5	9.45	0.43	4.7
6 CFCC	>336	264	432	5	5	5	N.T.	57	N.T.
7 SBAA	>336	N.T.	>336	5	N.T.	5	N.T.	N.T.	N.T.

#### 4.5. Decisión Final:

Del estudio se concluye que todavía la utilización de cromo hexavalente es válida desde el punto de vista técnico. Por lo que la estrategia de producción más limpia es la de tratamiento del efluente para obtener un subproducto y la aplicación de buenas prácticas de manufactura; sin embargo sería recomendable volver a hacer la revisión de los productos alternativos de antes de realizar la instalación de la planta de pintura electrostática.

**CAPITULO 05:**  
**METODOS DE TRATAMIENTO DE**  
**EFLUENTES CON CROMO**  
**HEXAVALENTE**

## **5.1. Antecedentes**

En el capítulo anterior se concluye y se decide que es conveniente todavía el uso del cromo como tratamiento superficial para aluminio antes de ser pintado; a pesar de los inconvenientes que se presentan en el tratamiento de los efluentes. En este capítulo se hará una descripción de los diversos métodos para el tratamiento del cromo hexavalente, para luego hacer la selección del método que más se adecua a las condiciones de operación de la planta.

## **5.2. Descripción de los Métodos**

Los numerosos métodos utilizados en el mundo a escala industrial para la eliminación del Cr(VI) de efluentes líquidos pueden agruparse en dos: Los métodos fisicoquímicos y los métodos biológicos.

### **5.2.1. Métodos Fisicoquímicos**

#### **5.2.1.1. Reducción y Precipitación**

El método de Reducción y Precipitación es más utilizado a nivel industrial. Debido a que el Cromo Hexavalente es soluble en agua a cualquier valor de pH, éste tiene que ser reducido a su estado de oxidación +3 para luego ser precipitación por la adición de un hidróxido para luego ser separado por cualquier método de separación sólido-líquido, como la decantación, filtración, etc.

Existen tres tipos de agente reductores para el cromo:

#### **Reducción con bisulfito de sodio**

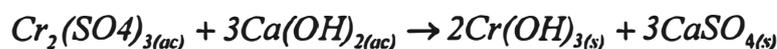
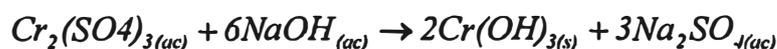
Este proceso es típico en las planta electroquímicas que utilizan cromo hexavalente, y es el que recomiendan los proveedores de insumos químicos para cromatizado. Este consiste en la adición de bisulfito de sodio (o Metabisulfito de sodio), llevándose a cabo a valores de pH entre 2-3, lo cual se adecua bastante a plantas que realizan cromatizado, ya que éstas trabajan a valores de pH bajos. Luego de la reducción del cromo, el pH se eleva a valores entre 9-10 para precipitar el cromo trivalente, utilizándose hidróxido de calcio, hidróxido de sodio

o hidróxido de magnesio. Los metales quedan, al final, precipitados como hidróxidos poco solubles en agua.

La reacción de reducción usando Metabisulfito de sodio es la siguiente:



La reacción de precipitación, utilizando hidróxidos de sodio y calcio respectivamente son las siguientes:



La principal ventaja del método es que se adecua a las condiciones de operación de una tratamiento de cromatizado, que trabajan a valores de pH ácidos. Sin embargo la principal desventaja de estos métodos es la formación de lodos en cantidades sumamente apreciables; razón por la cual se está en la continua búsqueda de métodos alternativos para la reducción del cromo hexavalente.

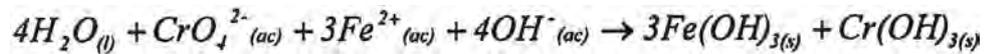
### **Reducción con dióxido de azufre gaseoso**

El sistema consiste en mezclar en un tanque de reacción el líquido residual con el gas; la reacción es muy rápida, alcanzándose buenos niveles de reducción. Como ventaja principal, se puede decir que, tratándose de un gas, no genera tanta cantidad de fangos como en el caso del bisulfito de sodio. Además, puesto que el gas es ácido, no tiene lugar prácticamente consumo de ácido extra para reducir el pH en el proceso. La desventaja principal es la del uso del gas como reactante.

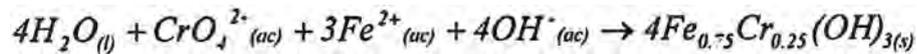
### **Reducción de cromo utilizando de compuestos de Fe(II)**

La ventaja principal del método es que el proceso es prácticamente independiente del pH – dentro de ciertos márgenes. Es decir, no es precisa en comparación como en el caso del bisulfito, que trabaja a valores de pH entre 2 a 2,5. Además, la presencia de iones férricos en el sistema actúa como agente floculante, favoreciendo la decantación de los hidróxidos metálicos formados posteriormente.

Las dos posibles reacciones son las siguientes:



ó



En el primer caso, se trata de la reacción estequiométrica, mientras que en segundo se da para la formación del hidróxido mixto y se encuentre los iones  $Fe^{2+}$  y  $CrO_4^{2-}$  en las cantidades estequiométricas requeridas.

Los procesos que utilizan como agente reductor el sulfato ferroso tienen la desventaja de, en el momento de la precipitación, sedimentar una mol de hidróxido de cromo y tres de hidróxido férrico, lo cual provocaría una mayor cantidad de lodos, tal como se observa en la reacciones químicas descritas anteriormente.

Existe una variación del proceso, al cual denominan FS/SS (Sulfato de Hierro / Sulfuro de Sodio), en donde ambos químicos actúan juntos para reducir el cromo hexavalente y formar el precipitado. El valor óptimo de pH está entre 7,2 y 7,5. La Marina de los Estados Unidos tiene una instalación a nivel de planta piloto en Albany, New York. La ventaja de utilizar sulfuro de sodio como precipitante es que el sulfuro de un metal tiene una menor solubilidad que el hidróxido del mismo metal, además que la reactividad del sulfuro permite desestabilizar ciertos complejos. Sin embargo este método tiene la desventaja de que se debe controlar la cantidad de sulfuro de sodio para evitar su dosificación en exceso, debido a que podrían emitirse sulfuro de hidrógeno en el ambiente de trabajo. Por esta misma razón se debe controlar el pH de la solución a tratar. También existe la formación de precipitados muy finos, los cuales son difíciles de flocular y sedimentar.

El equipo industrial necesario es similar a otros equipos para tratamientos fisicoquímicos. El sistema consiste en tanques de mezcla con los reactivos, el cual actúa como reactor, pudiendo éste trabajar tanto en continuo como por lotes.

Adicionalmente se necesita un sistema para separar los lodos, el cual podría constar de un clarificador y un filtro prensa.

#### **5.2.1.2. Remoción Electroquímica**

Entre los principales problemas de los métodos tradicionales de eliminación de Cr(VI) de las aguas residuales está la abundante formación de lodos que, aparte de ser considerados residuos peligrosos, generan elevados costos de disposición.

Uno de los métodos alternativos al tradicional, y que busca minimizar el inconveniente descrito, es la remoción electroquímica. Esta técnica, aparte de reducir la formación de lodos, genera como subproducto de tratamiento la cromita, mineral comercialmente muy atractivo. Por otra parte, el agua tratada, debido a su calidad, puede ser reciclada para procesos de enjuague, con lo que se logra economizar en agua de suministro. De manera global, se ha demostrado que esta técnica puede, aparte de generar menor cantidad de lodos, lograr menores consumos de energía durante el tratamiento.

La técnica de remoción electroquímica tiene como objetivo lograr la reducción del Cr(VI) a Cr(III) ya no por acidificación del medio, como en el método convencional, sino por aplicación de corriente en una celda y utilizando como agente reductor una solución conteniendo Fe(II).

Resultados experimentales de este método revelan que en realidad la relación estequiométrica para esta reacción es menor a la teórica, lo que indica que la reducción de Cr(VI) se lleva a cabo además por otros mecanismos, lo que provoca que se genere una menor cantidad de lodos después del tratamiento, así como que se requiera menor tiempo de tratamiento al requerido en caso de que solamente la reducción del Cr(VI) fuera causada por el Fe(II), liberado desde el ánodo por el paso de corriente.

Este método ha sido investigado en México y Brasil para la remoción del cromo hexavalente de aguas residuales de la industria de galvanoplastia, logrando reducir la concentración de cromo de los efluentes de 130 mg/L a 0,5 mg/L, límite

máximo permisible en la legislación mexicana así como en muchos otros países del mundo. Los estudios se llevaron a cabo en un reactor de 16 litros de capacidad, con electrodos rotatorios de hierro al carbono, que giran a 150rpm, con una densidad de  $200\text{A/m}^2$ .

Este método tiene como ventaja la no utilización de reactivos porque la reacción se produce de forma electroquímica. La principal desventaja de este método es que se aplica a concentraciones relativamente bajas ( $<0.5\text{ mg/L}$ ) y a que tiene múltiples problemas de operación (proceso electroquímico complejo, consumo eléctrico importante, reacciones inversas con formación del compuesto, etc). Además tiene el mismo problema que una reducción con Fe(II), debido a la formación adicional del hidróxido férrico, lo cual aumentaría la formación de lodos y provocaría ciertos problemas si es que se deseara recuperar el cromo del efluente, ya que se necesitaría de otro proceso adicional para separarlo de hierro.

### **5.2.1.3. Remoción por Intercambio Iónico**

Puesto que el cromo hexavalente se encuentra disuelto en el efluente y, por tanto, está en forma iónica, es posible imaginar que una forma alternativa de eliminarlo sin necesidad de reducirlo consiste en retirarlo utilizando un método como el intercambio iónico.

Algunos estudios han visto la posibilidad de utilizar resinas de intercambio iónico y evaluar su viabilidad económica con respecto a otros métodos. Estos estudios se han llevado a cabo, por ejemplo, aplicados al caso de los efluentes de la industria del acero en Venezuela. Para ello se trabajó con un proceso a escala piloto que consistía en someter el efluente, previo filtrado, a un sistema de intercambio formado por tres lechos en serie: Catiónico, aniónico catiónico. Como subproducto de este proceso se obtuvo ácido crómico de elevada concentración.

La eficiencia del tratamiento según los estudios ha llegado incluso a alcanzar el 100% de remoción del Cr(VI), con la ventaja de disminuir

notablemente la producción de lodos tal como en los otros métodos diferentes del convencional.

Existe otra experiencia similar en los Estados Unidos. El Laboratorio Nacional Lawrence Livermore (LLNL), operada para el Departamento de Energía por la Universidad de California, posee una unidad de intercambio iónico para despojar de cromo las aguas subterráneas. Esta fue activada en Octubre de 1993, y fue diseñada para tratar agua a 60gpm con concentraciones promedio de 30 ppm. Este sistema remueve el cromo hexavalente hasta concentraciones que están por debajo de su límite de detección, que es de 2 ppb. La resina utilizada es una resina aniónica fuerte Tipo 1 con grupo activo amonio cuaternario en una matriz de estireno-divinilbenceno.

El funcionamiento de esta unidad es el siguiente: Una bomba sumergible extrae el agua subterránea de los pozos localizados cerca de la instalación. El agua es filtrada para remover material particulado y sedimentos de 5 micrones de diámetro de partícula nominal, para luego pasar a través de las dos columnas, conectadas en serie, las cuales están llenas de la resina de intercambio iónico. El agua al final es descargada hacia un arroyo. Las dos columnas contienen cada una 30 pies cúbicos de resina. Se usa como regenerante cloruro de sodio.

Existe una variación de este sistema, el cual se denomina Tecnología de Reconocimiento Molecular (MRT). Esta tecnología es el resultado de la búsqueda de un método alternativo de adsorción y desorción, en la que se buscaba que se pudiese seleccionar el metal pesado a ser recuperado. El reconocimiento molecular utiliza una estructura llamada el anfitrión (host), para reconocer una específica estructura electrónica y espacial, al cual se llama el huésped (guest) para formar un complejo anfitrión-huésped. El huésped, como ión metálico, puede ser selectivamente removido de una solución siendo acomplejada con un anfitrión determinado y luego puede ser separado para luego ser recuperado posteriormente. Posee la ventaja de la selectividad con respecto al intercambio iónico.

A pesar que este método garantiza porcentajes muy altos de remoción, Este método requiere, la regeneración constante de las resinas iónicas con los reactivos apropiados, así como un sistema adecuado de seguridad para controlar la emisión de vapores de ácido crómico, por ejemplo, un equipo de absorción de gases. Otro problema sería a nivel económico. La planta utilizada en California tiene un costo inicial de aproximadamente 150 000 US\$, y sus costos de operación de 28 000 US\$ respectivamente.

## **5.2.2. Métodos Biológicos**

### **5.2.2.1. Tratamiento en Reactores Biológicos**

Es conocida la capacidad de acumulación de metales en lodos biológicos. Esta capacidad de acumulación influye en la eficiencia de los reactores, anaerobios o aerobios, en función de la toxicidad causada por los metales en la actividad biológica. Por ejemplo, dependiendo del  $K_{ps}$ , el pH de operación y la fuerza iónica, gran parte de los metales se pueden encontrar en forma insoluble, lo que lleva a la biomasa a soportar concentraciones elevadas de los elementos conservativos.

Existen estudios que analizan el efecto de lodos biológicos en el tratamiento de aguas contaminadas con cromo. Un ejemplo de esto es la utilización de reactores biológicos para tratar los efluentes de la industria de la curtiembre, para lo cual se utiliza la *Escherichia Coli* como cepa. La concentración de cromo de estos efluentes puede llegar a ser, en el peor de los casos, de 40 mg/L. Dado que el efluente sale de la planta con un pH cercano a 7, la solubilidad del cromo es bastante baja y es necesario hacerlo pasar por una operación de sedimentación antes del tratamiento biológico. Dicha operación puede inicialmente separar de 70% a 80% del cromo inicial. Luego se hace pasar el efluente por un reactor biológico, aerobio o anaerobio, seguido de una segunda sedimentación que separa la biomasa (fase sólida) de la fase líquida. La retención del proceso completo puede llegar a ser, a escala industrial, de 62,5% a 91% del

chromo inicial. En términos absolutos, la concentración de cromo en el efluente a la salida del proceso está alrededor de 0,5 mg/L.

Una vez utilizados, los lodos activados separados en la segunda sedimentación son deshidratados en filtro prensa y luego secados al ambiente, para posteriormente llevar a cabo su disposición.

La principal desventaja es la de tener que trabajar con un microorganismo para lograr la reducción del cromo hexavalente, lo cual haría más difícil la operación de la planta de tratamiento de efluentes.

#### **5.2.2.2. Biosorción**

Muchas biomasas tienen la capacidad de acumular metales. Se ha hecho numerosos experimentos que demuestran que materiales como pulpa de betarraga, aserrín, bagazo de caña de azúcar, lodo de fertilización, corales de camarones, células muertas de bacteria y hongos tienen la propiedad de retener más de 100 mg Cr/g.

Investigaciones hechas a algunos materiales particularmente biosorbentes, como las algas de mar *sargassum*, han demostrado además ser eficientes en la absorción de ambas especies iónicas de cromo, es decir, Cr(III) y Cr(IV). Las algas siguen un tratamiento previo al proceso de biosorción, que consiste en lavarlas en soluciones de ácido sulfúrico e hidróxido de calcio. La acción sobre los iones de cromo es semejante a la de un intercambiador iónico, donde las algas desprenden los iones de calcio y absorben los de cromo.

Este fenómeno, conocido como "biosorción", tiene la ventaja de utilizar materia prima de bajo costo (como desechos de plantas de procesamientos de alimentos); sin embargo, la desventaja de este método es que son superados ampliamente por resinas de intercambio iónico.

### **5.3. Evaluación Comparativa de Propuestas y Elección:**

Para la selección del sistema que más se adecua a nuestras necesidades, se hace el siguiente cuadro resumen (ver tabla 5-1):

La información adicional de la tabla 5-1 es que un método fisicoquímico de reducción y precipitación es el más adecuado debido a las condiciones de operación. Entre las posibles combinaciones disponibles se concluye que la que más se adecua a las necesidades de la futura planta de pintura sería una que utilice tanto Metabisulfito de Sodio o Bisulfito de Sodio, precipitándolo con hidróxido de sodio.

**Tabla 5-1: Resumen de métodos de tratamiento para cromo hexavalente:**

Tipo de Tratamiento	Aplicación	Entrada/Salida	Observaciones
Reducción y Precipitación	Industrial	25 g/L – 0.05mg/L	- Estándar, lodos para remover. - Condiciones de Operación varían de acuerdo al reductor
Intercambio iónico (I.O.)	Industrial	30ppm– 0.002ppm	- Uso químicos regeneración resina - pH neutro
Reconocimiento Molecular	P. Piloto	6.5mg/L– 0.068mg/L	- Mejor que I.O. debido a selectividad.
Remoción Electroquímica	Laboratorio	130mg/L – 0.5mg/L	- Consumo nulo de químicos.
Reducción Biológica	Laboratorio	25mg/L – 9mg/L	- Dificultad para trabajar con microorganismos.
Biosorción	Laboratorio	1022mg/L – 773mg/L	- I.O. es mucho más eficiente.

**CAPITULO 06:**  
**REDUCCIÓN DEL CROMO**  
**HEXAVALENTE CON BISULFITO**  
**DE SODIO**

## 6.1. Fundamento Teórico

### 6.1.1. Aumento de la velocidad a Valores de pH bajos

Se obtienen velocidades de reacción más grandes a medida que disminuye el pH inicial debido a que las especie predominantes del  $\text{Cr}^{6+}$ , son los iones  $\text{HCrO}_4^-$  en el rango de 1 a 6 y los iones  $\text{CrO}_4^{2-}$  cuando el pH es mayor a 6, aunque el cromo también puede formar los iones  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  y el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , siempre y cuando se encuentre en concentraciones mucho mayores a  $10^{-2}$  M (Baes y Mesmer, 1976). El incremento en la velocidad de reacción puede ser atribuido, al ion  $\text{HCrO}_4^-$ , que se reduce más fácilmente que el ion  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Desde el punto de vista del comportamiento del S(IV) con respecto al pH, es casi aparente que el aumento de la velocidad de reacción se correlaciona con la concentración de  $\text{SO}_2$  disuelto en agua a bajos valores de pH. Por lo tanto, la posibilidad que el  $\text{SO}_2$  sea la especie más activa no puede ser pasada por alto. Sin embargo esto no puede ser utilizado como evidencia contundente debido a que los patrones de reactividad del S(IV) han sido estudiados sobre un pequeño rango de pH a valores de pH bajos.

### 6.1.2. Comportamiento Logarítmico

Un incremento logarítmico del tiempo de vida media cuando se incrementa el pH puede explicarse si el orden de la velocidad de reacción del sistema redox Cr(VI)-S(IV) tuviese una dependencia de primer orden con la concentración de iones  $\text{Cr}^{6+}$ . Por ejemplo, una ley simple de velocidad puede ser representada como:

$$-\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{Cr(VI)}][\text{S(IV)}]$$

La cual puede ser simplificada a:

$$-\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = k'[\text{Cr(VI)}]$$

Donde:

$$k' = k[\text{H}^+][\text{S(IV)}]$$

El tiempo de vida media  $t_{0.5}$ , para una reacción de primer orden es dado por:

$$t_{0.5} = \frac{\ln 2}{k'}$$

Lo cual significa que el tiempo de vida media es inversamente proporcional a la inversa de la concentración de  $[H^+]$ :

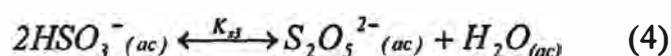
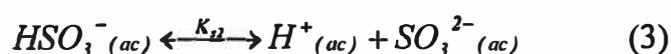
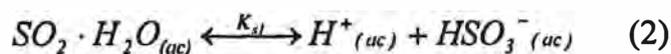
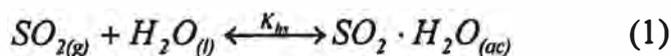
El incremento logarítmico del tiempo de vida media al incrementar el pH puede ser explicado por el hecho que la cinética de reacción del sistema Cr(VI)/S(IV) es de primer orden, en donde  $k'$  es dependiente del pH. Si el pH se mantiene constante, esta relación directa se mantendrá constante.

### 6.1.3. Variación del pH durante la Reacción

El comportamiento cinético se manifiesta a valores de pH entre 2.0 y 4.0. Sin embargo, existen unos cambios en los valores de pH durante la reducción del cromo hexavalente. Las variaciones en los valores de pH durante la reacción dependen del mecanismo predominante en el sistema. Un aumento del valor de pH significa que hay un consumo de iones  $H^+$  debido a la reacción de reducción del cromo hexavalente, mientras que una disminución del pH se debe a la emisión de iones  $H^+$  durante la hidrólisis de los iones  $Cr^{3+}$ , formándose el precipitado de hidróxido de cromo. Si el valor de pH inicial es mayor que 4, la disminución del pH debido a la hidrólisis del  $Cr^{3+}$  se hace más notoria, por lo que la cinética de la reacción varía, dejando de tener el comportamiento de una reacción de primer orden para tener el comportamiento de una reacción del tipo autocatalítica, en donde la reacción se inicia lentamente; pero su velocidad de reacción aumenta debido a la formación de especies que aceleran la reacción, que en este caso son los iones  $H^+$ , para al final observar la disminución de la velocidad de reacción debido a la disminución del  $Cr^{6+}$ . Es por esta razón que la suposición que el tiempo de vida media es proporcional al pH se debe descartar si se estuviese trabajando a valores por encima de 4.

#### 6.1.4. Cantidad requerida de S(IV):

Cuando el dióxido de azufre está disuelto en agua, se presentan los siguientes equilibrios:

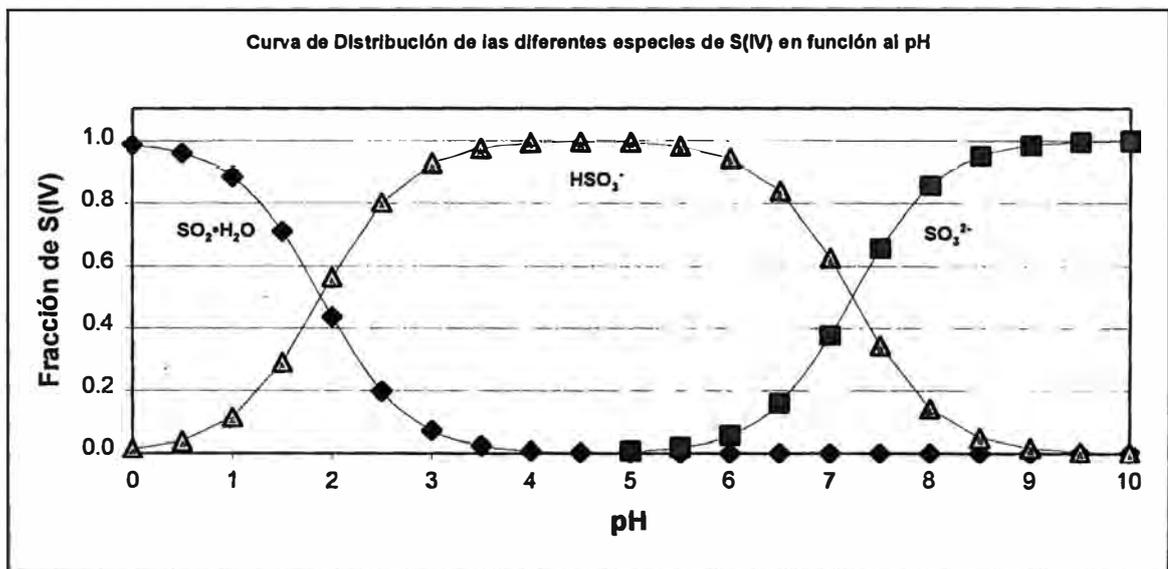


Con valores de  $K_{hs} = 1.24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{atm}^{-1}$  (Van Eldik y Harris, 1980),  $K_{s1} = 1.29 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{atm}^{-1}$  (Maahs, 1982),  $K_{s2} = 6.014 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{atm}^{-1}$  (Maahs, 1982) y  $K_{s3} = 7.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{atm}^{-1}$  (Bourne, 1974). Estos equilibrios y sus respectivas constantes son también válidas para sistemas con sulfito o bisulfito, independientemente de la fuente ( $SO_2$  disuelto, sulfito o bisulfito). La concentración total de azufre en su estado de oxidación 4+ está definida como S(IV). Debido a que la concentración de  $S_2O_5^{2-}$  en soluciones diluidas es muy baja, la concentración de S(IV) puede ser definido como:

$$[S(IV)]_{(ac)} = [SO_2 \cdot H_2O]_{(ac)} + [HSO_3^-]_{(ac)} + [SO_3^{2-}]_{(ac)} \quad (5)$$

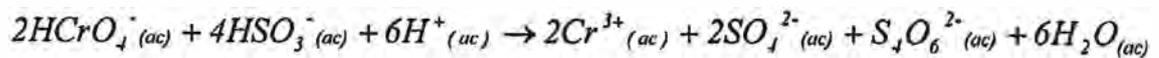
A diferencia del término “sulfito”, el término S(IV) puede ser utilizado en un sentido más amplio, debido a que no depende de las condiciones de la reacción. Es por esta razón que se hace referencia al S(IV) en vez de usar “sulfito”. La cantidad requerida de S(IV) está estrechamente ligada al pH, de hecho mientras más bajo el pH, más rápido es el proceso de reducción; pero el asumir como pH ideal 2 (o incluso valores mucho menores) para aplicaciones de tipo industrial puede ser incorrecto. En la curva de distribución de las especies de S(IV) (Gráfico 6-1), se observa que los más grandes cambios dichas especies ocurre entre pH 0 y 4, en donde  $SO_2 \cdot H_2O_{(ac)}$  decrece desde aproximadamente el 99% a menos del 1% de la concentración total de S(IV). Entre valores de pH de 1 y 3, la concentración de  $SO_2 \cdot H_2O_{(ac)}$  cambia de 87% a 7% de la concentración

total. Teniendo en cuenta que la especie  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(ac)}$  está en equilibrio con el  $\text{SO}_{2(g)}$ , sería contraproducente realizar la reducción del cromo hexavalente usando S(IV) a valores de pH muy bajos, debido a que el S(IV) se perdería en la atmósfera en la forma de  $\text{SO}_{2(g)}$ . A un pH de 3.0, la concentración de  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(ac)}$  es solamente el 7% de la concentración total de S(IV), por lo que es un buen valor para realizar la determinación de la cantidad requerida de S(IV).

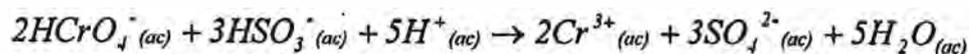


**Gráfico 6-1: Curva de distribución especies relacionadas al S(IV)**

Haight (1965) tanto como Wawrzencyck y Cyfert (1994) explican la estequiometría de la reacción del Cr(VI) con S(IV) en términos de la competencia entre dos reacciones globales:



ó



Un exceso de S(IV) favorece la primera reacción mientras que un exceso de Cr(VI) favorece la segunda. De acuerdo a estas dos reacciones una concentración de S(IV) entre 1,5 a 2 veces la concentración de Cr(VI) inicial sería suficiente para lograr la reducción completa del Cr(VI). Sin embargo, en la práctica, esta asunción no es correcta. En la tabla 6-1, se observa que cuando la concentración de S(IV) fue 3 o 4 veces la concentración de Cr(VI) inicial, la

reacción no llega al 95% de avance. La concentración de S(IV) de al menos 5 veces la concentración de Cr(VI) inicial fue requerida para lograr un nivel de 95%. Adicionalmente se observa que la dosificación de S(IV) es efectiva a valores de pH entre 2 y 5. Sin embargo, el exceso de agente reductor podría provocar que el hidróxido de cromo escasamente sedimente.

**Tabla 6-1: Influencia del [S(IV)] en el tiempo requerido para lograr el 50% y el 95% de reducción del [Cr(VI)]<sub>inicial</sub>**

[S(IV)] mol·dm <sup>-3</sup> ·x10 <sup>-3</sup>	Exceso [S(IV)]	t <sub>50%[Cr(VI)]</sub> (s)	t <sub>95%[Cr(VI)]</sub> (s)
1.5	3	25.0 ± 2.5	-
2.0	4	18.0 ± 2.5	-
2.5	5	3.0 ± 0.3	112.0 ± 10.0
5.0	10	0.6 ± 0.04	11.0 ± 0.9
7.5	15	0.3 ± 0.02	2.8 ± 0.2

[Cr(VI)]<sub>inicial</sub> = 5.0 x 10<sup>-4</sup> mol·dm<sup>-3</sup>; [S(IV)] = 3, 4, 5, 10 y 15 x [Cr(VI)]<sub>inicial</sub>; pH<sub>inicial</sub> = 3.0 ± 0.1; T = 25.0 ± 0.5°C.

## 6.2. Diseño de Experimentos:

El objetivo de este experimento es la demostración experimental de los efectos del pH y la cantidad de agente reductor agregado sobre la velocidad de reacción, expresada en términos de su constante cinética de reacción.

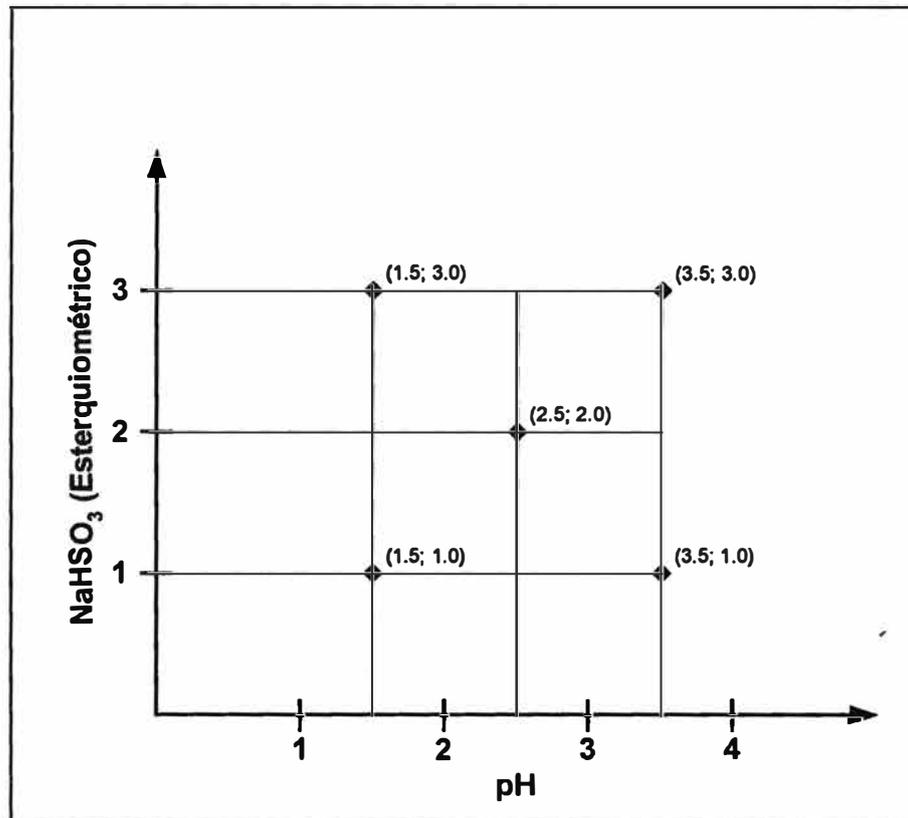
Como se pudo observar en el fundamento teórico, la velocidad de reducción del cromo hexavalente depende de dos factores principales:

- La cantidad de agente reductor
- El pH de la solución.

Debido a que los datos con los que se van a trabajar son las constantes cinéticas de reacción, se debe elegir un método que nos permita realizar un análisis que requiera un número mínimo de datos, así como que obtengan resultados coherentes y se puedan realizar con ellos un buen análisis. Por esta

razones se elige un diseño factorial  $2^k$ , con  $k = 2$ , donde  $k$  es el número de variables controlables, que en este caso serán el pH inicial de la solución y la cantidad de agente reductor, expresadas en términos de la cantidad estequiométrica para llegar a la reducción completa. Se elige este tipo de diseño para poder observar el efecto de estas variables sobre la velocidad de reacción, a la vez que se observa el efecto de la interacción entre ambas variables. Se decide que se realizará solo una réplica en los puntos extremos debido a la dificultad en la toma de datos y al tiempo que demora cada una de las réplicas. Sin embargo, para poder determinar si existe un efecto de curvatura y obtener una forma de calcular el error experimental, se realiza el experimento en el punto central y se replica tres veces.

La elección de los puntos experimentales se realiza en torno a lo que se considera los posibles parámetros de operación, que son un valor de pH de 2.5 y una cantidad de bisulfito equivalente a dos veces la cantidad estequiométrica. Estos puntos experimentales se ilustran en el Gráfico 6-2, en el cual el pH se indica en el eje de las abcisas, mientras que en el eje de coordenadas la cantidad de bisulfito utilizada en términos de la cantidad estequiométrica agregada a la solución a tratar.



**Gráfico 6-2: Elección de los Puntos Experimentales**

La determinación de la constante cinética se realizará de la siguiente manera:

A la solución muestra se le mide el pH inicial y su concentración inicial. Con este valor de la concentración inicial se calcula la cantidad de bisulfito necesaria.

Se toman 150 mL de solución de cromo hexavalente de concentración conocida con  $\text{pH} = 2,5$ .

Se le agrega una cantidad equivalente a dos veces la cantidad estequiométrica de Metabisulfito de Sodio y agita tomando el tiempo con un cronómetro. El punto  $\text{pH} = 2,5$  y  $\text{NaHSO}_3 = 2$  se convertirá en el punto central del diseño del experimento.

Se toman muestras de 10mL para determinar la concentración de cromo hexavalente. Se anota el tiempo y el pH de la solución al momento de la extracción.

Se repite a pH 1.5 y 3.5, con cantidades equivalentes a una vez y tres veces la cantidad estequiométrica. En total serían 4 puntos. Para ajustar el pH se utiliza ácido nítrico e hidróxido de sodio.

Con estos valores se traza la curvas de concentración de cromo Vs tiempo de reacción y de ésta la constante cinética es obtenida por el método de mínimos cuadrados, ya que se sabe que la cinética de la reacción se puede simplificar a una de primer orden.

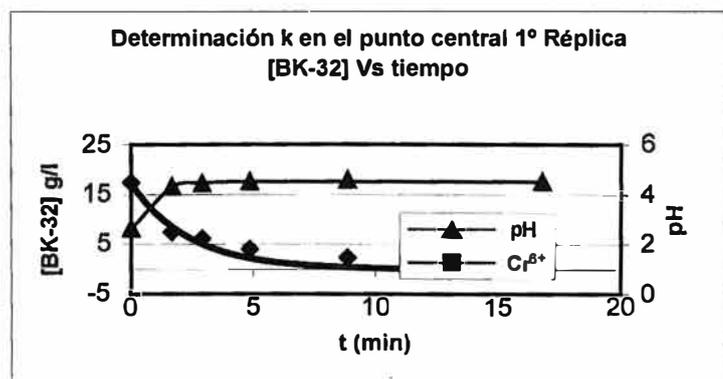
### 6.3. Datos Experimentales:

#### - Punto Central

Condiciones Experimentales: pH = 2.5; NaHSO<sub>3</sub>: 2x

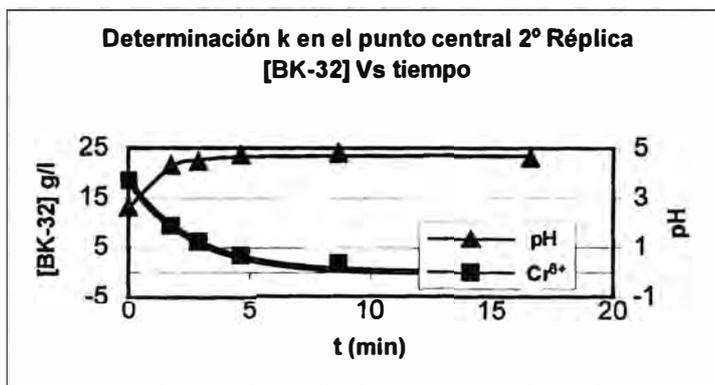
Réplica N°01:

t (min)	V (ml)	pH	[BK-32] (g/l)
0.00	8.2	2.6	17.46
1.67	3.5	4.3	7.45
2.92	2.9	4.4	6.17
4.87	1.9	4.5	4.04
8.87	1.1	4.5	2.34
16.78	0.5	4.5	1.06



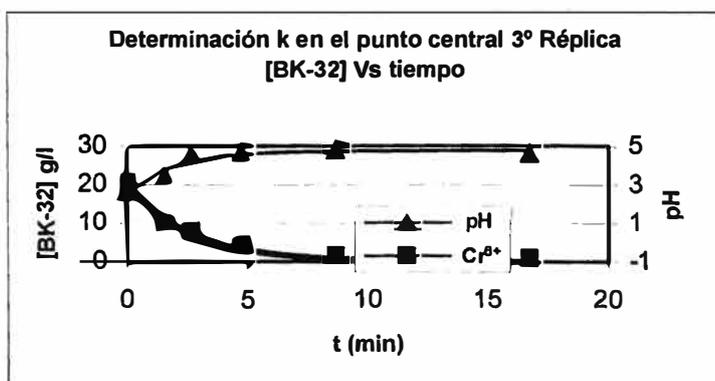
Réplica N°02:

t (min)	V (ml)	pH	[BK-32] g/l
0.00	8.7	2.62	18.52
1.75	4.4	4.3	9.37
2.90	2.9	4.46	6.17
4.65	1.6	4.72	3.41
8.67	0.9	4.8	1.92
16.60	0.4	4.61	0.85



Réplica N°03:

t (min)	V (ml)	pH	[BK-32] g/l
0.00	9.7	2.65	20.65
1.57	4.8	3.43	10.22
2.67	3.8	4.52	8.09
4.75	2.1	4.68	4.47
8.67	0.8	4.79	1.70
16.75	0.5	4.62	1.06

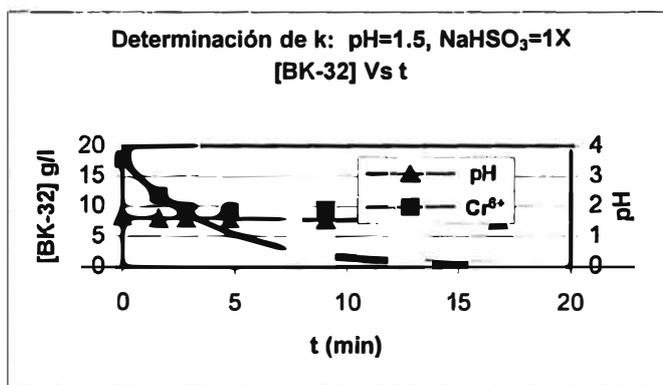


- **Puntos Extremos**

Condiciones Experimentales:

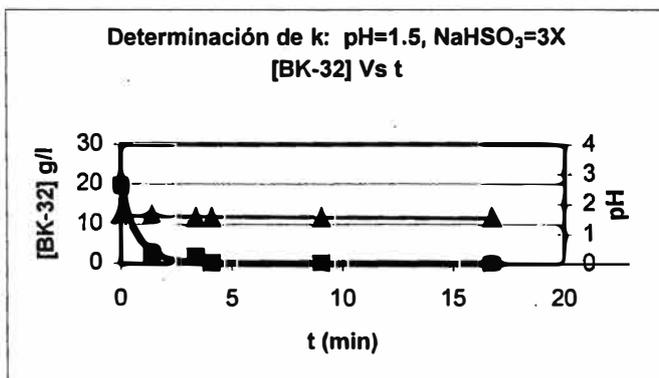
pH = 1.5; NaHSO<sub>3</sub>: 1x

t (min)	V (ml)	PH	[BK-32] g/l
0.00	8.4	1.65	17.88
1.60	5.5	1.57	11.71
2.83	4.3	1.57	9.15
4.77	4.3	1.56	9.15
9.05	4.4	1.55	9.37
16.75	4.3	1.53	9.15



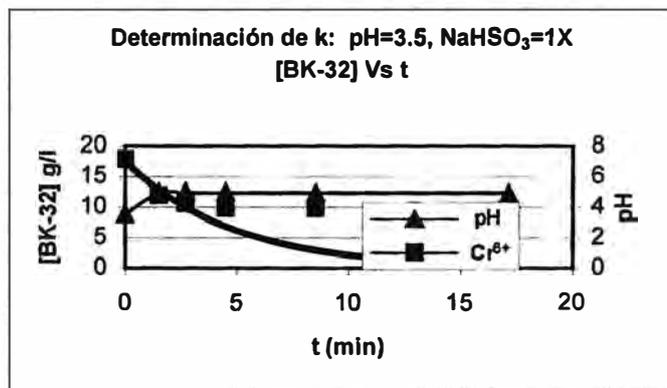
pH = 1.5; NaHSO<sub>3</sub>: 3x

t (min)	V (ml)	PH	[BK-32] g/l
0.00	9.2	1.66	19.58
1.40	1.3	1.62	2.77
3.37	0.8	1.55	1.70
4.08	0.1	1.55	0.21
9.05	0	1.55	0.00
16.75	0	1.55	0.00



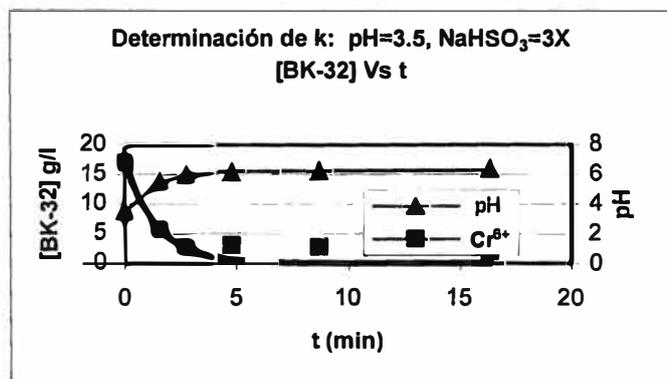
pH = 3.5; NaHSO<sub>3</sub>: 1x

t (min)	V (ml)	pH	[BK-32] g/l
0.00	8.4	3.54	17.88
1.52	5.6	4.96	11.92
2.70	5.0	4.99	10.64
4.50	4.6	4.98	9.79
8.52	4.6	4.9	9.79
17.13	4.5	4.89	9.58



pH = 3.5; NaHSO<sub>3</sub>: 3x

t (min)	V (ml)	pH	[BK-32] g/l
0.01	8	3.51	17.03
1.57	2.7	5.52	5.75
2.75	1.3	5.97	2.77
4.80	1.4	6.11	2.98
8.73	1.3	6.23	2.77
16.37	0.9	6.36	1.92



#### 6.4. Resultados:

La determinación de las constantes cinéticas variando las condiciones de operación arrojan los resultados que se indican en la tabla 6-5:

**Tabla 6-5: Resultados Cálculo Constante Cinética k**

pH	NaHSO <sub>3</sub>	k (1/s)	t <sub>1/2</sub> (s)
1.5	1	0.2440	2.84
1.5	3	1.3340	0.52
3.5	1	0.2090	3.32
3.5	3	0.6840	1.01
2.5	2	0.4180	1.66
2.5	2	0.3850	1.80
2.5	2	0.3880	1.79

El modelo Experimental determina que los dos factores estudiados, tanto el pH inicial de la solución como la cantidad de agente reductor utilizada son significativas.

La ecuación en función de sus variables reales es:

$$k = -0.50 + 0.13 \cdot pH + 0.77 \cdot NaHSO_3 - 0.15 \cdot pH \cdot NaHSO_3$$

El cálculo detallado de las constantes cinéticas se encuentra en el Apéndice 6, mientras que el cálculo del diseño factorial se encuentra en el Apéndice 7.

#### 6.5. Observaciones y Conclusiones

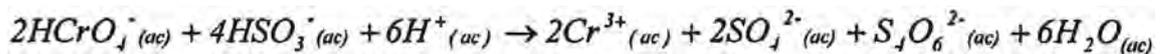
##### 6.5.1. Observaciones

Cuando la cantidad del agente reductor es igual a la cantidad estequiométrica, la reacción se detiene antes de los 5 minutos, quedando una cantidad de cromo hexavalente sin reducir debido a que la cantidad de agente reducción sea insuficiente. En cambio, cuando la cantidad del reductor es el triple de la cantidad estequiométrica, la reacción avanza rápidamente y también se detiene antes de los 5 minutos; con la diferencia de observarse un mayor avance de la reacción de reducción en este caso.

Como el objetivo del experimento es la determinación de los efectos del pH, la cantidad de agente reductor y sus respectivas interacciones, entonces se decide tomar solamente los 3 primeros puntos de cada serie, para así poder comparar la velocidad de reacción a condiciones lo más similares posibles.

Cuando el valor de pH inicial es 1,5, la variación del pH con respecto del tiempo es ligeramente negativa, debida quizás a la hidrólisis parcial del cromo trivalente. Como no se ha agregado ninguna fuente de iones OH<sup>-</sup>, es posible que los tome del agua, provocando la aparición de iones H<sup>+</sup>, lo cual también explicaría la ligera disminución del pH, ya que el agua en este caso se estaría comportando como una base débil.

Cuando el valor de pH inicial es más alto (2,5 ó 3,5), se observa que el pH sufre un salto para luego estabilizar. Además, mientras el valor de pH inicial es mayor el salto es mucho más grande. Esto se debería al consumo de iones H<sup>+</sup>, tal como se muestran en la siguiente reacción:



A medida que el pH disminuye, la velocidad de reacción aumenta, lo cual tendría que ver con el estado de los reactantes, a su vez, el aumento de la cantidad de agente reductor agregada hace también que la velocidad de reacción aumente.

Se observa también de la ecuación del modelo factorial que existe una relación entre el pH y la cantidad agregada de Bisulfito.

### 6.5.2. Conclusiones

Se demuestra experimentalmente los efectos del pH inicial y la cantidad de agente reductor sobre la cinética de reacción.

Se comprueba además también que se puede considerar que es una cinética de primer orden.

- Se comprueba también que se debe agregar una cantidad de agente reductor mayor a la cantidad requerida teóricamente.

Se comprueba la interrelación que hay entre el valor de pH y el agente reductor, debido a que el primero afecta sobre el segundo, ya que éste determina la predominancia de la especie más estable del S(IV).

**CAPITULO 07:**  
**PRECIPITACIÓN DEL CROMO**  
**TRIVALENTE COMO SU**  
**HIDROXIDO**

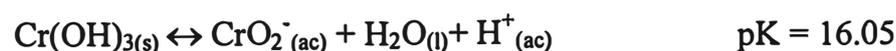
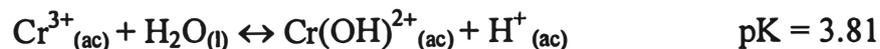
## 7.1. Fundamento Teórico

### 7.1.1. Cromo Trivalente

Las principales formas del cromo trivalente en solución acuosa son:

- El ion  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , escrito como  $\text{Cr}^{3+}$ .
- Los complejos solubles  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  Y  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ .
- El hidróxido de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$
- El ion  $\text{CrO}_2^-$

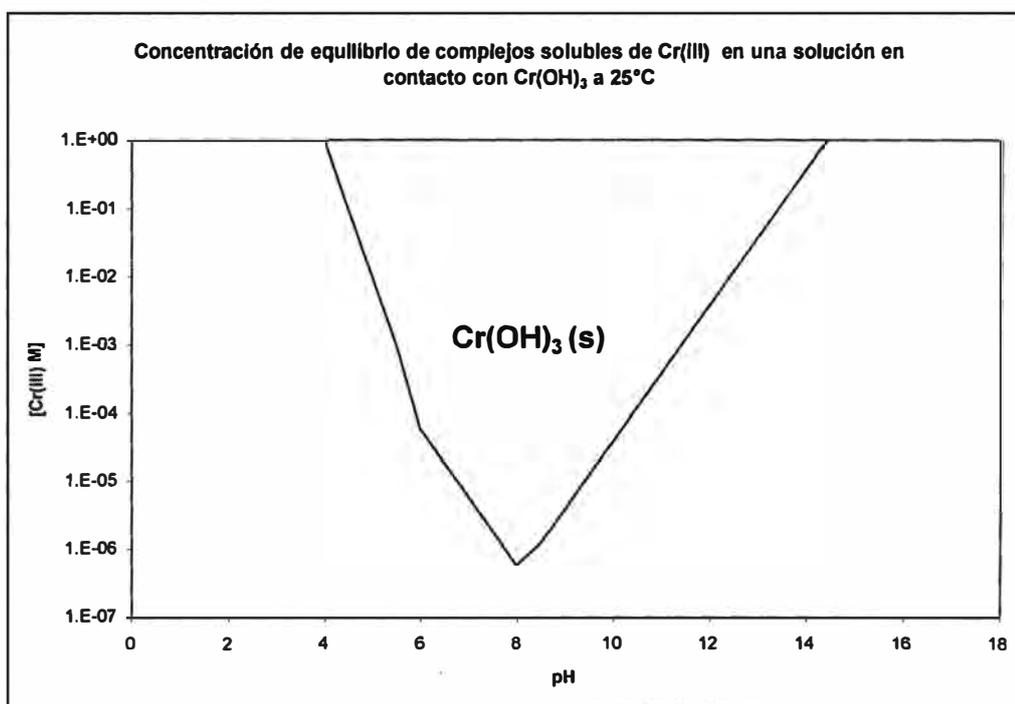
Las reacciones ácido-base entre las diferentes especies de cromo trivalente se muestran a continuación, conjuntamente con las constantes de equilibrio a aproximadamente 25°C.



La Figura 7-1 muestra las concentraciones de equilibrio de especies de cromo trivalente en una solución en contacto con  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  precipitado a 25°C. Debe destacarse que este diagrama es uno en equilibrio con la especie sólida. Las especies solubles predominantes en función del pH son las siguientes:

- $\text{Cr}^{3+}$  para pH menor que 3.8.
- $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  para pH entre 3.8 y 6.2.
- $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  para pH entre 6.2 y 8.1.
- $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  para pH mayor que 8.1.

El punto de solubilidad mínima corresponde a un valor cercano a  $10^{-6}$  M (0,05 mg/L) y se obtiene para un valor de  $\text{pH} = 8$ . La figura fue realizada a partir de los equilibrios dados en las reacciones anteriormente descritas y no incluyen el efecto de otros aniones diferentes al hidroxilo. Sin embargo este diagrama nos sirve para determinar teóricamente el valor de  $\text{pH}$  al cual casi todo el cromo trivalente precipita, formando su respectivo hidróxido.

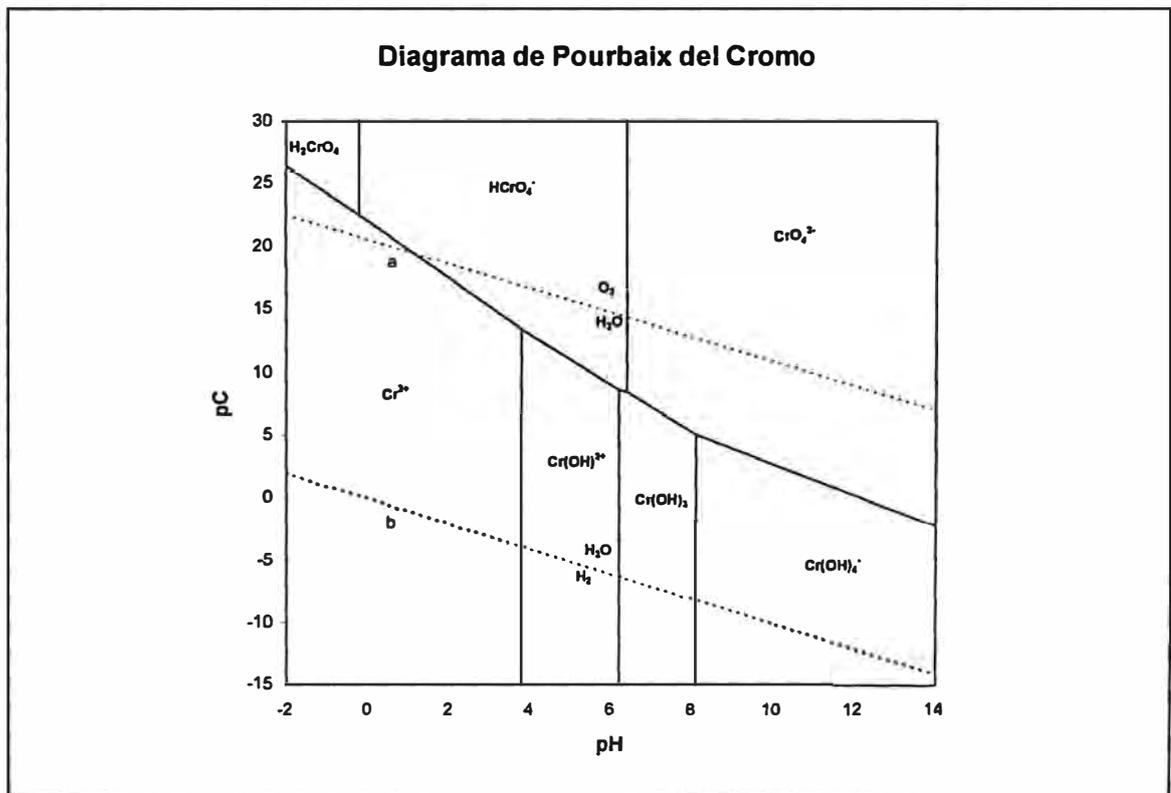


**Figura 7-1: Equilibrio del Cromo Trivalente Vs pH**

### 7.1.2. Equilibrio Cr(III) – Cr(VI)

Para estudiar la distribución de equilibrio en un sistema que conjuntamente contenga especies de cromo trivalente y hexavalente, se hace uso del diagrama de Pourbaix, mostrado en la Figura 7-2, el cual muestra el potencial redox en función del  $\text{pH}$ . En este caso este diagrama fue realizado considerando una concentración total de cromo disuelto de  $10^{-6}$  M. También se muestra, en línea punteada, el dominio de estabilidad del agua. Línea superior de estabilidad (línea a) supone que el agua está en equilibrio con oxígeno gaseoso a una presión parcial de 0,21 atm, y para la línea inferior (línea b), el agua está en equilibrio con hidrógeno gaseoso a una presión parcial de 1 atm. Para  $p_e$  sobre la línea a, el agua se convierte en  $\text{O}_2(\text{g})$ . Para  $p_e$  entre las líneas a y b, el agua es estable; y para  $p_e$  por

debajo de la línea b, el agua se reduce a  $H_{2(g)}$ . A medida que la presión parcial del hidrógeno gaseoso disminuye, la línea b se desplaza hacia arriba, disminuyendo el área donde el agua es estable. Debe destacarse que solamente la región entre las líneas a y b es de interés práctico.



**Figura 7-2: Diagrama de Pourbaix del Cromo**

## 7.2. Diseño del Experimento

En el caso de la precipitación del Cr(III) como su hidróxido, se observa que el único factor que la afecta es el pH, para lo cual se realizaron los siguientes pasos:

Preparar una serie de vasos de precipitado, conteniendo 100 mL de una solución de concentración conocida de contengan Cr(III).

Agregar cantidades determinadas de hidróxido de sodio y agitar por 10 minutos cada vaso.

- Filtrar la solución y determinar la cantidad de Cr(III) que queda disuelta en el agua. Se utilizó el método volumétrico, y cuando fue necesario, se hicieron diluciones del tiosulfato de sodio para poder determinar la cantidad de cromo remanente a bajas concentraciones.

### 7.3. Datos Experimentales

#### - Caracterización de la Solución

Conductividad Patrón	98.1 mS/cm
PH:	2.52
[Cr <sup>3+</sup> ] (total)	18.62 g/L
[Cr <sup>3+</sup> ] (disuelto)	3.30 g/L

#### - Concentraciones Remanentes de Cr(III)

NaOH (g)	pH	V(mL)
0.0000	2.52	10.60
0.1945	5.58	5.00
0.3000	6.68	0.45
0.4892	8.00	0.04
0.8054	8.58	0.10
1.2294	8.92	0.50
1.5488	9.12	2.00
2.0140	9.33	4.80

\*: Diluido a la mitad

\*\* : Diluido a la quinta parte

## 7.4. Resultados

### - Concentración Remanente de Cr(III) en la Solución

NaOH (g)	$g_{NaOH}/g_{Cr(III)}$	pH	Cr(III) g/L
0.0000	0.0000	2.52	3.30
0.1945	0.5894	5.58	1.56
0.3000	0.9091	6.68	0.14
0.4892	1.4824	8.00	0.01
0.8054	2.4406	8.58	0.03
1.2294	3.7255	8.92	0.16
1.5488	4.6933	9.12	0.62
2.0140	6.1030	9.33	1.49

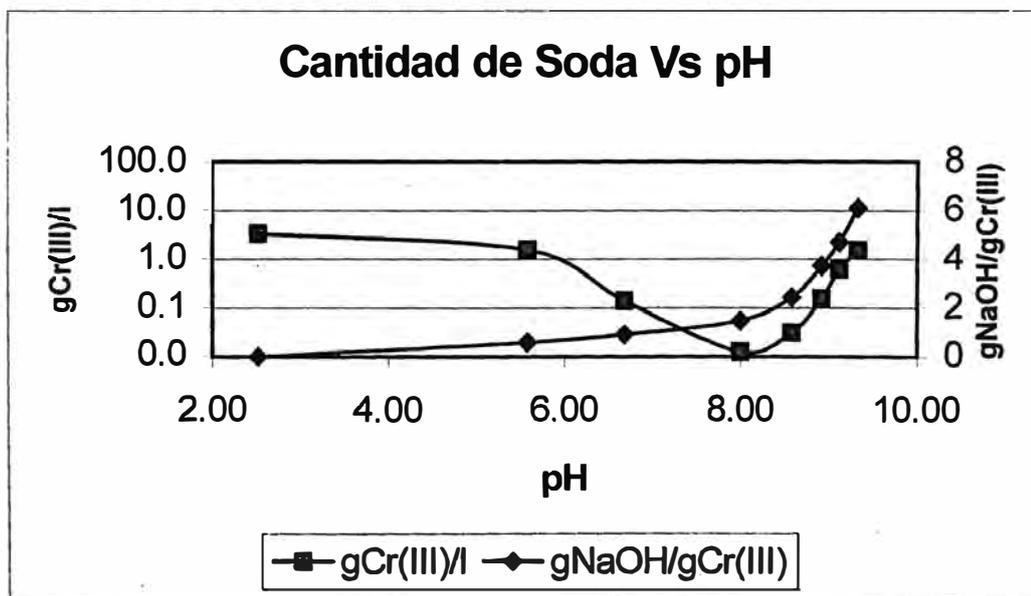


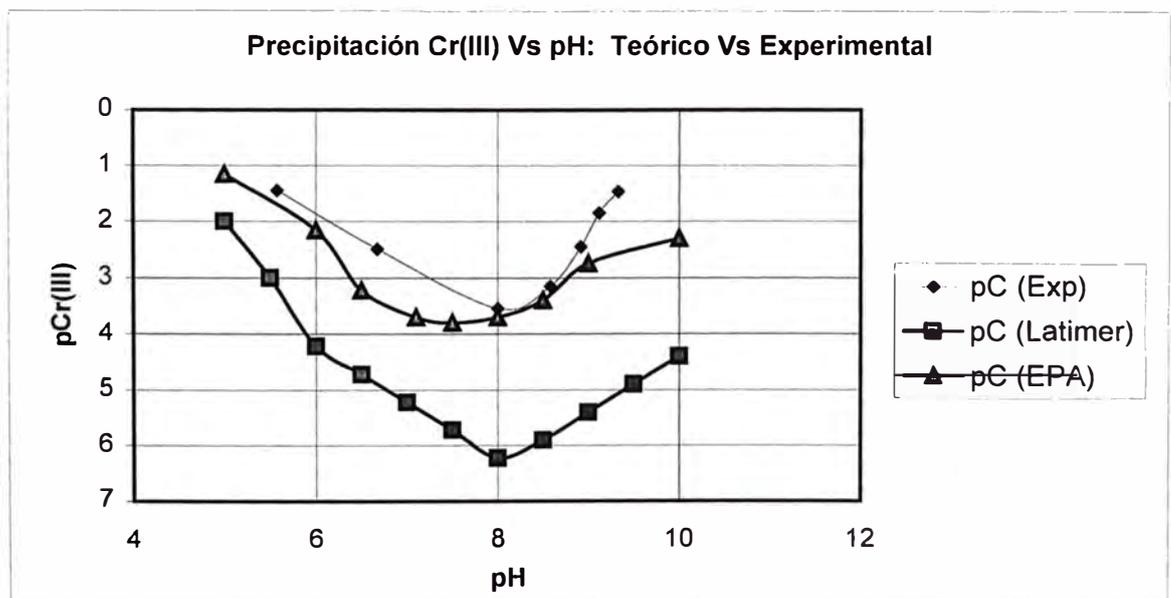
Figura 7-3: Cantidad de Soda agregada Vs pH

## 7.5. Observaciones y Conclusiones

### 7.5.1. Observaciones

En la figura 7-3 se observa que cuando el pH es aproximadamente igual a 8, la variación de la cantidad de soda con respecto al pH aumenta, lo que nos da un indicio que no está ocurriendo la precipitación del hidróxido o que ya terminó ésta, quedando un exceso de iones  $\text{OH}^-$ . A partir de ese momento se debería dejar de agregar la soda a la solución.

Se observa en figura 7-4 que la concentración de Cr(III) empieza a disminuir hasta un pH cercano a 8. A partir de ese punto la concentración de cromo disuelto empieza a crecer. Esto se debe a que el hidróxido de cromo en la solución se está volviendo a disolver, formándose el ion  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . Esto también se puede comprobar viendo el Diagrama de Pourbaix, el cual nos dice que para valores de pH entre 6 y 8, las especies predominantes son el  $\text{Cr}(\text{OH})^{2-}$  y el  $\text{Cr}(\text{OH})^{4-}$ , las cuales podrían reaccionar para formar el hidróxido de cromo.



**Figura 7-4: Curvas de Precipitación Teórica Vs Experimental.**

### 7.5.2. Conclusiones

El pH idóneo para la precipitación del Cromo Trivalente estaría en el lado básico entre 8,00 y 8,50.

La cantidad de soda por cantidad de cromo idónea para la precipitación del hidróxido de cromo estaría entre 1,4824 y 2,4406 g NaOH/g Cr<sup>3+</sup>. Sin embargo, la cantidad teórica requerida es de 2,31 g NaOH/g Cr<sup>3+</sup>. Este último valor es el que será utilizado para los balances de materia respectivos.

**CAPITULO 08:**  
**DISEÑO Y SELECCIÓN DE**  
**EQUIPOS**

### 8.1. Pruebas a Nivel Laboratorio

Se realizaron una serie de pruebas a nivel laboratorio con el objetivo de poder determinar algunos datos experimentales para la realización de los balances de materia.

#### Datos Iniciales

**Tabla 8-1: Datos Iniciales**

Peso Beaker, g	173.1
Peso Bruto, g	390.1
Peso Neto, g	217.0
Volumen Solución, mL	200
Densidad Solución, kg/L	1.085
Concentración $\text{Cr}^{3+}$ , g/L	13.5
pH inicial	1.5

#### - Precipitación

**Tabla 8-2: Datos para la Precipitación**

NaOH agregado, g	7.0341
pH final	8.5

#### - Filtración

**Tabla 8-3: Datos para la Filtración**

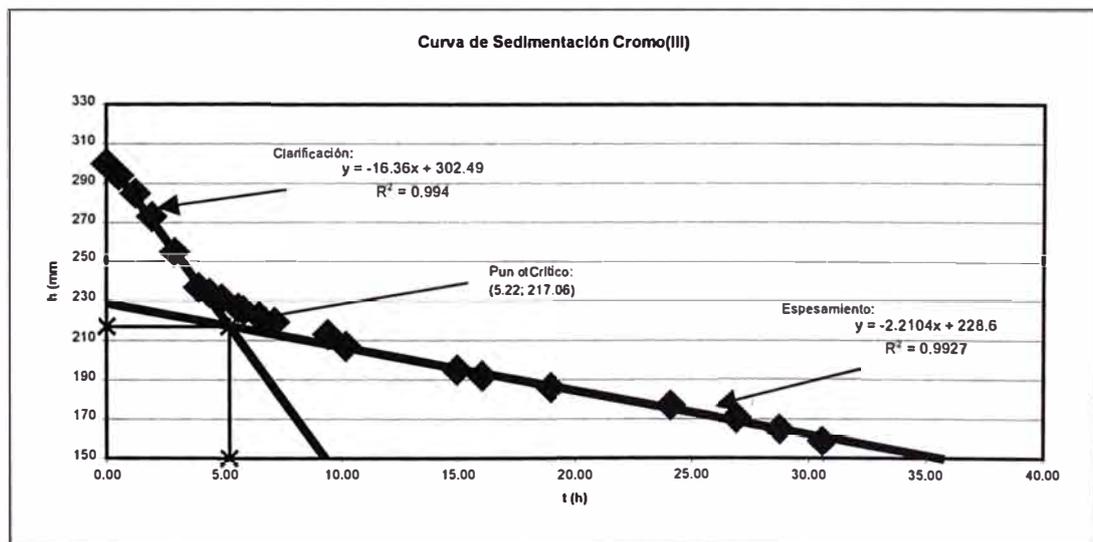
Peso Torta Húmeda, g	10.2160
Peso Papel Filtro, g	1.9647
Peso Torta Seca, g	3.7061
W $\text{Cr}(\text{OH})_3$ Seco, g	1.7414
Volumen de la Torta, $\text{mm}^3$	4908.7
Densidad de la Torta, kg/L	1.6809
Volumen Filtrado, mL	195
% Humedad Torta, %	40.2

- **Sedimentación:**

Tabla 8-4: Datos para la Sedimentación:

Tiempo Total, h	30.5
Tiempo Crítico, h	5.0
Volumen Total, mL	210.0
Volumen Clarificado, mL	110.0
Volumen Lodo, mL	105.0
Peso Probeta (llena), g	493.2
Peso Probeta (vacía), g	390.1
Peso Lodo, g	103.1
Concentración Lodo, g/mL	0.98

En la Figura 8-1 se observa que el tiempo crítico, desde el cual la velocidad de sedimentación se reduce y ocurre el espesamiento del lodo, es de 5 horas. De la literatura revisada se obtiene que el uso de agentes floculantes no ayuda a la sedimentación, por esta razón se decide diseñar la planta de tratamiento sin el uso de un sedimentador, usándose solamente un filtro prensa para la separación del hidróxido de cromo precipitado.



**Figura 8-1: Curva de Sedimentación del Hidróxido de Cromo.**

## 8.2. Balance de Materia

### Reducción – Precipitación

En el anexo 11-5 se determina las cantidades de agente reductor y soda cáustica necesaria para lograr la remoción de cromo hexavalente, las cuales son:

Para la Reducción:  $3.00 \text{ g NaHSO}_3/\text{g Cr}^{6+}$

Para la Precipitación:  $2.31 \text{ g NaOH}/\text{g Cr}^{3+}$

En el caso del agente reductor, de los experimentos llevados a cabo anteriormente se determinó que se debe de utilizar el doble de esta cantidad al menos para llevar a cabo la reducción total del cromo. En el caso de la precipitación, un exceso de soda solamente contribuiría a la formación del ion complejo  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ , producto de la disolución del hidróxido de cromo.

En la tabla 8-5 se presenta un resumen de la cantidad de reactivos necesarios para dos escenarios diferentes, tanto a 25 y a 40 g/L de cromo, debido a que son los valores mínimos y máximos respectivamente para valores de operación del baño sugeridos por el proveedor.

**Tabla 8-5: Balance de Materia para la Reducción del Cromo Hexavalente**

Item	Min	Max	Observaciones
[Cr(VI)], g/L	25.0	40.0	
[Cr(III)] <sub>max</sub> , g/L	12.5	20.0	(concentración max. antes de tratar el baño)
W <sub>Cr(VI)</sub> , kg	250.0	400.0	
W <sub>NaHSO<sub>3</sub></sub> (esteq), kg	750.0	1200.0	(3.00kgNaHSO <sub>3</sub> /kgCr(VI))
W <sub>NaHSO<sub>3</sub></sub> (real), kg	1500.0	2400.0	(factor de seguridad x2)
W <sub>Cr(III)</sub> (total), kg	375.0	600.0	(cromo (VI) reducido + cromo (III) max.)
W <sub>NaOH</sub> , kg	866.3	1386.0	

Es importante también recalcar que el baño de cromatizado se debe cambiar cuando la concentración de cromo trivalente es el 50% de la cantidad de cromo hexavalente. De la misma manera, el ajuste del pH no es necesario debido a que los valores de pH de operación están entre 2 y 3, los cuales son valores a los cuales la reacción se realiza rápidamente.

### - Filtración:

Conociéndose los datos de la densidad de la torta (húmeda) y el contenido de agua de ésta, se puede determinar la cantidad de lodo formado, tanto en masa como en volumen. Los resultados son reportados en la siguiente tabla:

**Tabla 8-6: Balance de Materia para la Filtración:**

Item	Min	Max	Observaciones
$[\text{Cr(III)}]_{\text{total}}$ , g/L	37.5	60.0	
$[\text{Cr(OH)}_3]_{\text{total}}$ , g/L	74.3	118.9	(concentración a la entrada del filtro)
$W[\text{Cr(OH)}_3]_{\text{total}}$ , g	742.8	1188.6	
$W_{\text{lodo}}$ , kg	1242.2	1987.5	(40.2% Agua)
$V_{\text{lodo}}$ , m <sup>3</sup>	0.74	1.18	(densidad 1.68kg/l)

### 8.3. Diseño y Selección de Equipos:

#### - Tiempo de Residencia del Reactor:

$$k := 0.397 \text{ min}^{-1} \quad (\text{Constante Cinética de Primer Orden}) \quad \text{mol} := 1 \text{ mole}$$

$$C_0 := 40.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \quad (\text{Concentración Inicial de Cromo Hexavalente Máxima})$$

$$C_f := 0.05 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \quad (\text{Concentración Máxima del Efluente de Cromo Hexavalente})$$

$$t := \frac{-1}{k} \cdot \int_{C_0}^{C_f} \frac{1}{C} dC$$

$$t = 34.24 \text{ min}$$

Por lo tanto, la recomendación del proveedor de 30 minutos es relativamente correcta.

$$t_{\text{residencia}} := 40 \text{ min}$$

#### - Especificación del Reactor

- Diámetro: 2.5 m.
- Altura: 2.1 m.
- Material: Acero Inoxidable 316.

#### - Potencia del Agitador

$\mu := 1\text{poise}$	(Viscosidad de la suspensión)
$N_r := 30\text{s}^{-1}$	(Velocidad de rotación)
$\rho := 1.01\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	(Densidad de la suspensión)
$D_a := 0.83\text{m}$	(Diámetro de la paleta)

Cálculo del número de Reynolds,  $N_{Re}$ :

$$N_{Re} := \frac{D_a^2 \cdot N_r \cdot \rho}{\mu} \quad N_{Re} = 210.39$$

De la Fig. 18-17, Página 18-12 del Perry's Chemical Engineering Handbook, se obtiene el número de Potencia  $N_p$ :

$$N_p := 4$$

Cálculo de la Potencia del Agitador, P:

$$P := N_p \cdot \rho \cdot N_r^3 \cdot (D_a)^5$$

$$P = 4.33 \times 10^4 \text{ W}$$

En caballos de fuerza:

$$P = 58.08\text{hp}$$

## - Especificación del Agitador

- Tipo: Turbina de 6 hojas.
- Relación diámetro / altura de las paletas: 5
- Area Turbina:  $0.41\text{m}^2$ .
- Número de Baffles: 4
- Tamaño de Baffles: 0.21m (diámetro del tanque /12)

## - Selección del Filtro Prensa

La selección es realizada teniendo como criterio la capacidad de éste. Se optaría por un filtro de 430 litros de capacidad,  $30.6\text{m}^2$  de área y 30 placas. Este filtro trabajaría entre 2 a 3 ciclos dependiendo de la cantidad de hidróxido de cromo a remover.

#### 8.4. Determinación del Costo de Planta y Costos Operativos

La tabla 8-7 muestra la descripción de las corrientes que pasarían por planta de tratamiento. La figura 8-1 muestra la respectiva planta con sus respectivos equipos.

**Tabla 8-7: Descripción de las corrientes de la Planta de Tratamiento:**

<b>Corriente</b>	<b>Descripción</b>
1	Ingreso de la solución gastada al tanque de almacenamiento
2 y 3	Alimentación al Reactor Batch
4	Alimentación de Acido Nítrico
5	Alimentación del Agente Reductor
6	Alimentación del Alkali
7	Alimentación de Coagulante
8 y 9	Alimentación al Filtro Prensa
10	Ingreso de Líquido Filtrado a Tanque de Almacenamiento
11	Ingreso de Líquido Clarificado a Tanque de Almacenamiento
12 y 13	Ingreso al Filtro Multimedia
14	Alimentación Tanque de Almacenamiento
15	Salida del Líquido Tratado

- Diagrama de Flujo de los Equipos

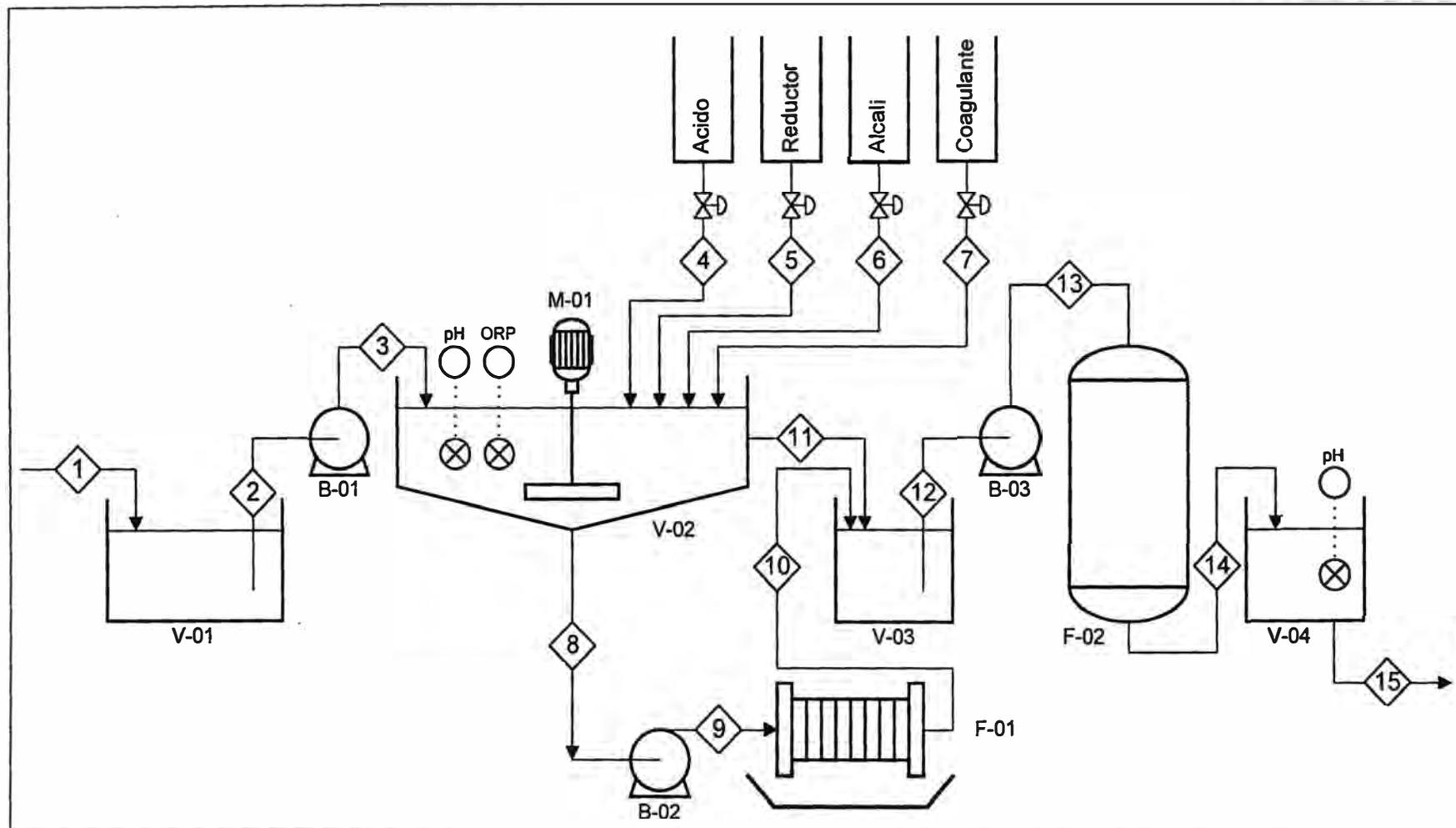


Figura 8-1: Diagrama de Proceso Planta de Tratamiento de Cromo Hexavalente.

- **Costos de Equipos de Proceso**

o **Costo de Equipos**

La tabla 8-8 se determina el costo de los equipos necesarios para la implementación del sistema de tratamiento de Cromo (VI):

**Tabla 8-8: Determinación Costo de Capital Fijo**

Item	Descripción	Costo (US\$)
V-01	Poza de almacenamiento, de cemento	200.00
B-01	Bomba 2.2kW, 7m, 120l/min	100.00
V-02	Reactor de reducción, precipitación y sedimentación, acero inoxidable	7000.00
M-01	Agitador, 75HP, 0.4lm <sup>2</sup>	8000.00
V-03	Tanque de plástico, de 10m <sup>3</sup>	1500.00
B-02	Bomba de lodos, 5m <sup>3</sup> /h, 2.2kW, 6bar	2826.25
B-03	Bomba 2.2kW, 7m, 120l/min	100.00
F-01	290lt torta, 30.6m <sup>2</sup> area, 20 cámaras ampliables hasta 30	15000.00
V-04	Tanque previo a la descarga, 10m <sup>3</sup>	1500.00
F-02	Filtro Multimedia	800.00
Instrumentación	2 eq. De pH, 1 de ORP, 350US\$ c/equipo + 150US\$ c/sonda	1500.00
<b>Costo de Capital Fijo:</b>		<b>38526.25</b>

o **Costos Adicionales**

La tabla 8-9 se muestran los costos adicionales para la instalación de los equipos para el tratamiento del efluente:

**Tabla 8-9: Costos Adicionales**

Item	Descripción	Costo (US\$)
Electricidad	13% Costo Capital Fijo	5008.42
Tuberías	21% Costo Capital Fijo	8090.51
Facilidades	41% Costo Capital Fijo	15795.76
Mano de Obra	10% Costo Capital Fijo	3852.62
<b>Total Costos Adicionales:</b>		<b>32747.31</b>

**Costo Total de Planta (C. Capital Fijo + Otros Costos):** 71273.56

- **Costo de Operación de Planta (por Batch)**

La tabla 8-10 muestra el costo de operación para dos concentraciones determinadas, las cuales son las concentraciones mínima y máxima recomendadas por el proveedor de insumos químicos.

**Tabla 8-10: Costos de Operación**

		25g/l		40g/l	
Item	C. unitario (US\$/kg)	Cantidad (kg)	Costo Total (US\$)	Cantidad (kg)	Costo Total (US\$)
Bisulfito de Sodio	2.70	1500	4050.00	2400	6480.00
Hidróxido de Sodio	0.40	866	346.50	1386	554.40
Mano de Obra (diario)	5.00	1	5.00	1	5.00
Energía (10% Costo Insumos)			439.65		703.44
<b>Total:</b>			<b>4841.15</b>		<b>7742.84</b>

### 8.5. Resumen Final

Finalmente, los costos para el tratamiento de cromo hexavalente son los siguientes:

- Costo de Planta:
  - Costo Capital Fijo: US\$ 38526.25
  - Otros Costos: US\$ 32747.31
  - Costo Total: US\$ 71273.56
- Costo de Tratamiento del Cromo Hexavalente:
  - @ 25 g/L: US\$ 4841.15
  - @ 40 g/L: US\$ 7742.84

**CAPITULO 09:**  
**CONCLUSIONES Y**  
**RECOMENDACIONES**

## 9.1. Conclusiones:

- 1.1. Si se desea obtener acabados alternativos al anodizado, el proceso de pintura electrostática sería una buena alternativa para ser presentada al mercado, debido a sus múltiples ventajas, variedad de acabados, su seguridad respecto del personal que la opera y a su bajo impacto ambiental.
- 1.2. El proceso de tratamiento superficial previo al pintado es muy importante, ya que de él depende la adhesión de la pintura al sustrato como su resistencia a la corrosión. Por lo tanto es muy importante la elección del tipo de tratamiento a utilizar.
- 2.1. Los tratamientos que contienen cromo hexavalente son el común de la industria, incluso en países desarrollados, debido a su buen desempeño; sin embargo su residuos son sumamente tóxicos, por lo cual se debe evaluar las alternativas para minimizar o evitar un posible impacto ambiental.
- 3.1. A pesar que todavía no existe una ley que determine los límites máximos permisibles se deberá adoptar un estándar internacional. Por un lado es el valor que nos servirá para los cálculos, mientras que por el otro, la posibilidad que una norma peruana sea similar a la de Estados Unidos o Europa, es muy alta.
- 4.1. A pesar de la variedad de alternativas que existen para el tratamiento de superficies de aluminio, el uso del cromo hexavalente para estos tratamientos sigue siendo superior a los tratamientos alternativos. Por esta razón se deberán de adoptar una serie de medidas para minimizar los posibles impactos ambientales debidos al cromo.
- 5.1. Entre los métodos de tratamiento, debido a sus condiciones de operación, se escoge un método de reducción y precipitación en medio ácido. Los otros métodos, a pesar que son tan buenos como el anterior, no se ajustan a las necesidades que se generarían en una planta de pintura electrostática tal como se desea instalar.

- 6.1. Se comprueba experimentalmente que una disminución del pH y el aumento de la cantidad de agente reductor aceleran la reducción del cromo hexavalente.
- 6.2. También se comprueba de la misma forma que la reacción, a los valores de pH en los que se va a trabajar, mantiene un comportamiento logarítmico, el cual se puede traducir en una cinética de primer orden, con respecto al cromo hexavalente.
- 7.1. Se escoge el hidróxido de sodio la precipitación del cromo trivalente, por ser el que menos lodo generaría, si se compara con hidróxido de calcio.
- 7.2. A diferencia de la reducción, la cantidad agregada de hidróxido debe ser cercana a la cantidad estequiométrica agregada, debido a la formación de iones complejos causado por la disolución del hidróxido debido a la presencia de un exceso de iones  $\text{OH}^-$ .

## 9.2. Recomendaciones:

El uso de soluciones de tratamiento superficial para aluminio que contengan cromo hexavalente sí se pueden utilizar sin inconvenientes; sin embargo, se tiene que ser tener los cuidados suficientes con su utilización debido a sus efectos sobre el medio ambiente y la salud humana.

La búsqueda de productos alternativos no debe ser abandonada y debería ser realizada de manera continua para asegurarnos que estamos utilizando la alternativa más conveniente disponible en el mercado.

Algunos temas que quedan pendientes son: La refinación del hidróxido de cromo para su posible venta, y el uso de los gases del caldero para hacer la reducción del cromo trivalente (al usar éste petróleo residual, contiene dióxido de azufre).

**CAPITULO 10:**  
**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:**

**1. ALTOMARE, VANESA; BORDONES, LEANDRO**

Evaluación y diseño de un proceso para disminuir la cantidad de cromo hexavalente contenido en un efluente proveniente de un proceso de pasivado de una empresa productora de acero galvanizado

Publicado en el XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – 27-31 Octubre Cancún México 2002

<http://www.cepis.org.pe/bvsaidis/mexico26/ii-005.pdf> [en línea]

Actualizado: 03/27/2002

**2. BAHOWICK, SALLY; DOBIE, DOUGLAS; KUMAMOTO, GENE**

Ion-Exchange Resin for Removing Hexavalent Chromium from Ground Water at Treatment Facility C: Data on Removal Capacity, Regeneration Efficiency and Operation

Univerddade Federal do Paraná – Setor de Tecnologia – Departamento de Engenharia Química

Tratamento de Efluentes Líquidos de Galvanoplastia [en línea]

<http://www.engquim.ufpr.br/~gea/Lea/Material/Tratamento de Efluentes.pdf>

Ultima actualización (parcial) 06.08.2003

Publicado por la Univerddade Federal do Paraná

Paraná – Brasil

**3. BARRAND, PIERRE; GADEAU, ROBERT.**

Enciclopedia del Aluminio

Tomo 5: Procesos de Conformado del Aluminio y sus Aleaciones.

Editorial Urmo, Bilbao, España 1969

Pag 277 – 278.

**4. BATCHELOR, BILL; SCHLAUTMAN, MARK; HWANG, INSEONG; WANG RENJIN**

Kinetics of Chromium (VI) Reduction by Ferrous Ion

<http://www.pu.org/main/reports/anrc9813.pdf> [en línea]

Publicado por Amarillo National Research Center

Texas Estados Unidos de Norteamérica

This page last updated 09/30/2003.

**5. BEAL, LADEMIR; ANDRADE, RICARDO; MONTEGGIA, LUIS**

Acumulação de cromo em reatores biológicos tratando efluentes de curtume

Publicado en el XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental - Porto Alegre 3-8 dic. 2000.

<http://www.cepis.org.pe/bvsaidis/aresidua/i-083.pdf> [en línea]

Actualizado: 03/27/2002

**6. BEUKES, JP; PIENNAR JJ; LACHMANN, G; GIESEKKE, EW**

The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater

[http://www.wrc.org.za/wrc/publications/wrcwatersa/wsa\\_acrobat/jul99\\_p363.pdf](http://www.wrc.org.za/wrc/publications/wrcwatersa/wsa_acrobat/jul99_p363.pdf) [en línea]

Water SA Vol. 25 No. 3 July 1999

ISSN 0378-4738

República de Sudáfrica

Copyright © 2003, Water Research Commission

Designed and Developed by Lindani Gumede

Technical Comments: [webmaster@wrc.org.za](mailto:webmaster@wrc.org.za) | Other: [wrc@wrc.org.za](mailto:wrc@wrc.org.za)

Last Updated on 03/11/2004 16:16:43

**7. BEUKES, JP; PIENNAR JJ; LACHMANN**

The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater - An explanation of the observed reactivity pattern

<http://www.wrc.org.za/wrc/publications/wrcwatersa/wsajuly2000/1310.pdf>

[en línea]

Water SA Vol. 26 No. 3 July 2000

ISSN 0378-4738

República de Sudáfrica

Copyright © 2003, Water Research Commission

Designed and Developed by Lindani Gumede

Technical Comments: [webmaster@wrc.org.za](mailto:webmaster@wrc.org.za) | Other: [wrc@wrc.org.za](mailto:wrc@wrc.org.za)

Last Updated on 03/11/2004 16:16:43

**8. BRUMER, HERBERT**

Chromating

Publicado en Product Finishing Magazine

Cincinnati, Ohio, Estados Unidos de Norteamérica

<http://www.pfonline.com/articles/pfd0020.html> [en línea]

Actualizado al 24-02-04

**9. CHEMAL KATSCHMARECK GMBH & CO. KG**

Hoja Técnica – Chemal Cromato Verde B.K.-32 A/B

Fecha de actualización 02-09-03.

**10. CHEMAL KATSCHMARECK GMBH & CO. KG**

Hoja Técnica – Yellow Chromate B.K.-38

Fecha de actualización 09-09-03

**11. DEPARTMENT OF THE ARMY U.S. ARMY CORPS OF ENGINEERS**

Manual No. 1110-1-4012 Engineering and Design PRECIPITATION / COAGULATION / FLOCCULATION [en línea]

<http://www.usace.army.mil/inet/usace-docs/eng-manuals/em1110-1-4012/toc.pdf>

Estados Unidos de Norteamérica

Page Last Updated: 8 April 2003

Publicado por Department of the Army U.S. Army Corps of Engineers

Chapter 3: Hydroxide Precipitation 3-1 – 3-7

Chapter 9: Mixing – General Discussion and Theory, 9-1 – 9-3

Chapter 10: Treatability Testing, pag 10-1 – 10-6

Appendix C: Design Example, pag C-1 – C-19

**12. KRATOCHVIL, DAVID; PIMENTEL, PATRICIA, VOLESKY BOHUMIL**

Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seeweed Biosorption

Publicado en Environmental Science & Technology. 1998, Vol 32, No.18  
2693-2698

American Chemical Society Estados Unidos

**13. MARTÍNEZ, SERGIO A.; RODRÍGUEZ, MIRIAM G.; AGUILAR, RICARDO; SOTO, GABRIEL**

Evaluación del desempeño de reactores electroquímicos para la remoción de cromo hexavalente de aguas residuales de la industria galvanoplastia

Publicado en el XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental – 27-31 Octubre Cancún México 2002

<http://www.cepis.org.pe/bvsaidis/mexico26/ii-071.pdf> [en línea]

Actualizado: 03/27/2002

#### **14. NAVAL FACILITIES ENGINEERING SERVICE CENTER**

FERROUS SULFATE /SODIUM SULFIDE WASTEWATER TREATMENT PROCESS

[http://p2library.nfesc.navy.mil/P2\\_Opportunity\\_Handbook/9-1-3.html](http://p2library.nfesc.navy.mil/P2_Opportunity_Handbook/9-1-3.html)

[en línea]

February 18, 2004

#### **15. RINSKY, ROBERTO; SAEZ, PABLO**

Química del Cromo en el Agua

Presentado en el V Congreso Chileno de Ingeniería Sanitaria y del Ambiente  
Temuco – Chile 1983

#### **16. SHEN, HAI; WANG, YI-TIN**

Hexavalent Chromium Removal in Two-Stage Bioreactor Systes

Publicado en Journal of Environmental Engineering Nov-1995

Pag 798- 803

New York – Estados Unidos

ISSN 0773-9372/95/0011-0798

#### **17. ZOTTER, K; LICSKO, I**

Removal of chromium (VI) and other heavy metals from groundwaters in neutral and alkaline media

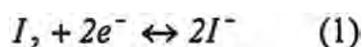
Publicado en Water Sciece & Technology Vol. 26, No 1-2, pag 207-216, 1992

Gran Bretaña

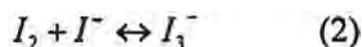
**CAPITULO 11:**  
**APENDICES**

### 11.1. Apéndice 1: Normalización del Tiosulfato de Sodio:

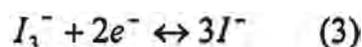
Se utiliza el método iodométrico indirecto, la cual utiliza el yodo liberado de una reacción química. El potencial de reducción para el sistema reversible:



Es de 0.5345 V. La reacción vista arriba se refiere a una solución acuosa en presencia de yodo sólido. Esta semirreacción de celda ocurre, por ejemplo, cuando se llega al fin de la titración con yodo con un agente oxidante fuerte, tal como lo es el dicromato de potasio, cuando la concentración del ion yoduro se vuelve relativamente baja. Cerca del inicio, en la mayoría de las titulaciones iodométricas, cuando hay un exceso de iones yoduro, el ion triyoduro es formado:

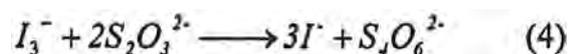


Lo cual hace que el yodo sea muy soluble en una solución de yoduro. La reacción es mejor escrita como:

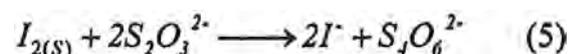


Y su potencial estándar de reducción es 0.5355 V. EL ion yoduro tanto como el triyoduro son agentes oxidantes más débiles que el permanganato de potasio, dicromato de potasio y el sulfato(IV) de cerio.

En la mayoría de las titulaciones con yodo en yoduro de potasio es empleada, por lo tanto la especie reactiva es el ion triyoduro. Esta es la razón por la cual todas las ecuaciones en la que está involucrado el yodo deben ser escritas preferiblemente con  $I_3$  que con  $I_2$ , por ejemplo:



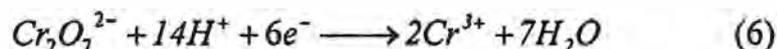
Es más exacta que:



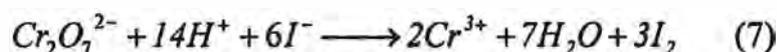
Aunque por razones de simplicidad, se preferirá escribir las ecuaciones en forma de yodo molecular que en la forma de ion triyoduro.

### Reducción Cromo hexavalente con yoduro de potasio:

Se utiliza como estándar una cantidad determinada de dicromato de potasio. Esta al ser un agente oxidante fuerte provoca la reducción del ión yoduro, como se ve al sumar las ecuaciones (6) y (1):

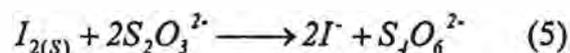
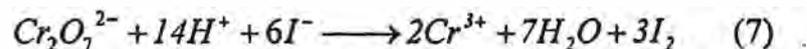


6+3(1):

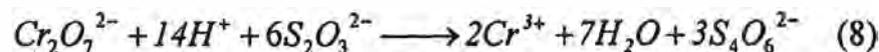


Esta ecuación relaciona la cantidad de iodo necesaria para reducir la una cantidad determinada de iones dicromato.

Si se suma las ecuaciones (7) y (5), se obtendrá la relación entre la cantidad de iones dicromato con la solución de tiosulfato, de la se requiere determinar su concentración:



(7) +(5):



De donde se observa que:

1 eq-g de dicromato = 1/6 eq-g tiosulfato.

### Procedimiento de Normalización del Tiosulfato de Sodio:

Se pesan entre 0.16 a 0.22 g de dicromato de potasio.

Se agregan a un matraz erlenmeyer y se disuelve con 25ml de agua destilada más 5ml de ácido clorhídrico concentrado y 3g de ioduro de potasio. Agitar bien.

Después de reposar por 5 minutos, agregar 100ml de agua y titrar con la solución de tiosulfato de sodio. Antes que el color amarillo desaparezca, agregar 1ml de solución de almidón y seguir tritando hasta que desaparezca su color violeta y aparezca el color verde del ión cromo trivalente. Anotar el volumen gastado total.

- La concentración del tiosulfato se obtiene del a siguiente forma:

$$\# Eq - g_{Na_2S_2O_3} = \# Eq - g_{K_2Cr_2O_7}$$

$$N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} = \frac{W_{K_2Cr_2O_7}}{Peq_{K_2Cr_2O_7}}$$

$$Peq = \frac{PM}{\theta}, \text{ donde } \theta=6, \text{ y es equivalente al número de iones transferidos.}$$

Reemplazando datos:

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{20.394 \cdot W_{K_2Cr_2O_7} (g)}{V_{Na_2S_2O_3} (ml)}$$

## 11.2. Apéndice 2: Determinación Volumétrica de Cromo (VI) y Cromo (III):

### a) Determinación de B.K.-32 A (Cr<sup>6+</sup>):

Equipo necesario: Matraz Erlenmeyer  
 Ácido sulfúrico al 50 % (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
 Yoduro potásico (KI)  
 0.1 N tiosulfato sódico (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
 Solución de almidón

Diluir 10 ml del baño con aprox. 50 ml agua, agregar 10 ml de ácido sulfúrico al 50% y 2-3 g de yoduro potásico. Dejar reposar durante 1 minuto y titrar lentamente contra 0.1 N tiosulfato sódico hasta su coloración amarilla. Luego agregar 1-2 ml de la solución de almidón y seguir titrarlo hasta su cambio de color hacia ligeramente verde.

Cálculo:

$$[B.K. - 32A]g/l = 2.17 \cdot V_{Na_2S_2O_3\ 0.1N}$$

### b) Determinación del Cr<sup>3+</sup>:

Equipo necesario: Matraz Erlenmeyer  
 Cocina eléctrica  
 Agua destilada  
 Peróxido sódico (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)  
 Ácido sulfúrico al 50 % (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
 Yoduro potásico (KI)  
 0.1 N tiosulfato sódico (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
 Solución de almidón

Diluir 10 ml del baño con 200 ml de agua destilada y agregar 2 g de peróxido sódico. Luego evaporarlo a 50 ml de volumen agitándolo. Después del enfriamiento agregar 50 ml de agua destilada, 10 ml de ácido sulfúrico al 50% y 2-3 g de yoduro potásico. Dejar reposar durante 1 minuto y titrar lentamente contra 0.1 N tiosulfato sódico hasta su coloración amarilla. Luego agregar 1-2 ml de la solución de almidón y seguir titrarlo hasta su cambio de color hacia azul verde.

**Cálculo:** Se usa la fórmula anterior, y a este valor se le resta el contenido de B.K.-32/A ( $\text{Cr}^{6+}$ ).

### **11.3. Apéndice 3: Sistema de Clasificación de Aleaciones de Aluminio para Forja:**

- **Aleaciones No tratables térmicamente:**

Significa que no logran mayor dureza al ser tratadas térmicamente. Estas aleaciones obtienen su dureza mediante su forja en frío. Dentro de esta categoría están las siguientes series:

#### **Serie 1000 (Aluminio Puro):**

Las aleaciones de la serie 1000, poseen al menos 99.00% de aluminio. El aluminio puro es elegido para conductores eléctricos, para productos donde una buena resistencia a la corrosión y un excelente manejo mediante forja es necesario.

#### **Serie 3000 (AlMn):**

La serie 3000 contiene manganeso como el mayor aleante. El manganeso existirá normalmente finamente dispersado en el material otorgándole un incremento moderado en su fortaleza. Su resistencia a la corrosión es muy buena, así como su facilidad para ser conformado. Se utiliza para tubos y aletas en intercambiadores de calor.

#### **Serie 4000 (AlSi):**

La serie 4000 contiene silicio como mayor aleante y es utilizada para alambre de soldadura que contienen un alto porcentaje de silicio, entre 7 a 12%.

#### **Serie 5000 (AlMg):**

La serie 5000 lleva magnesio como mayor aleante. El magnesio está presente en la solución sólida y un alto contenido de magnesio (4 – 5%) tendrá un impacto dramático en su fortaleza y su resistencia contra la deformación. Su aleación tiene una relativa alta resistencia a la tracción incluso en condición de envejecida. La resistencia a la corrosión es alta y aleaciones con un contenido mayor de 3% son seleccionadas para su uso en agua de mar. Estas aleaciones son mayormente usadas para productos embobinados, planchas y hojas. Se tiene como

ejemplos de aplicación pequeños botes, tanque de gas licuado y construcciones mar adentro.

- **Aleaciones Tratables Térmicamente:**

Son aquellas aleaciones que pueden ser endurecidas con un tratamiento térmico. Las aleaciones de este grupo contienen uno o más aleantes escogidos para dar una mayor dureza por endurecimiento por precipitación. Bajo esta categoría están clasificadas las siguiente series:

**Serie 2000 (AlCu):**

La serie 2000 tiene cobre como principal elemento que imprime dureza a la aleación. Usualmente también se les agrega magnesio para incrementar el envejecimiento natural y la máxima dureza. Estas aleaciones obtienen muy altas durezas por la precipitación de las fases  $\text{CuAl}_2$  o  $\text{CuMgAl}_2$ . Las aleaciones son caracterizadas por su alta dureza, pobre resistencia a la corrosión, el no poder ser fácilmente extruídas (las velocidades típicas de extrusión están en el orden de 1 a 6 m/min) y no son buenas para soldarse. Se usan en la industria de la aviación, espacial y para partes de maquinaria.

**Serie 6000 (AlMgSi):**

Es una de las series más utilizadas en la industria de la construcción, de hecho casi el 80% de la producción en la extrusión está hecha de aleaciones de AlMgSi. La serie 6000 contiene magnesio y silicio entre 0.3 a 1.2% de cada uno, y en algunas ocasiones con pequeñas cantidades de cobre, cromo o manganeso también. Estas aleaciones incrementan su dureza por la precipitación de partículas de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  y las propiedades mecánicas varían desde “suaves” hasta la del acero estructural. Esta aleación es buena para extruir, es soldable, tiene buena resistencia a la corrosión y se adecua muy bien a los diversos tratamientos superficiales (anodizado, cromatizado, fosfatizado, pintado, plateado, etc) y tiene buenas propiedades de dureza por encima de los  $100^\circ\text{C}$ . Sus aplicaciones típicas van desde marcos de ventanas hasta estructuras muy pesadas. Las aleaciones más

frecuentemente utilizadas son la 6060 y la 6063. Para aplicaciones estructurales, la aleación 6082 es utilizada.

**Serie 7000 (AlZnMg):**

La serie 7000 contiene materiales de alta dureza, similares al AlCuMg, pero tienen zinc en vez de cobre como mayor aleante; sin embargo, cobre puede ser añadido en pequeñas cantidades. Estas aleaciones tienen la máxima dureza obtenida dentro de todas las aleaciones comerciales. La alta dureza es debida a la precipitación de partículas de  $MgZn_2$ . Las aleaciones sin cobre tienen un esfuerzo de tensión similar al más fuerte de la serie 6000. Estas aleaciones obtienen su máxima fortaleza al haber estado almacenadas casi un mes a temperatura ambiente. Lo que hace esta aleación atractiva para ser soldada. Las aleaciones que tienen cobre (AlZnMgCu) tienen la máxima dureza de las aleaciones de aluminio, excediendo las del acero estructural. Sin embargo no son fáciles de extruir y no son soldables bajo condiciones normales. Estas aleaciones se utilizan en la industria automotriz, de la aviación y en la espacial.

#### **11.4. Apéndice 4: Alternativas para Pretratamiento Superficial del Aluminio:**

A manera de información se describen algunos de los tipos de tratamientos alternativos para el aluminio antes de ser pintado. Como se puede ver, los esfuerzos para obtener un tratamiento libre de cromo son numerosos y aún se sigue investigando.

##### **Recubrimientos de Sol-Gel:**

La tecnología Sol-Gel usa polímeros u óxidos de metal tanto de manera individual como combinada para formar complejos debido a la hidrólisis de los compuestos precursores apropiados. Los compuestos más apropiados son los alcóxidos de metal. El Sol-Gel puede formar polvos o películas finas que pueden inhibir la corrosión del sustrato.

##### **Recubrimientos basados en cobalto:**

Es una tecnología existente que utiliza cobalto y molibdeno para tratar diversos sustratos. El recubrimiento creado es de baja calidad en lo que se refiere a resistencia eléctrica y es bueno en lo referente a la protección contra la corrosión.

##### **Recubrimiento de sales de tierras raras:**

El uso de sales de tierras raras (REMs) es una alternativa potencial al uso de recubrimientos de conversión con base de cromo. Como con otros recubrimientos, estos materiales pueden ser aplicados por inmersión, a pesar que este baño requiere calentamiento para poder crear capas protectoras sobre los materiales del sustrato. Los óxidos de metales de tierras raras proveen resistencia a la corrosión al producir una película protectora de óxido de tierras raras.

##### **Películas de Oxido de Manganeso:**

Las soluciones de permanganato de potasio pueden ser usadas para crear películas de óxido de manganeso sobre los sustratos. Debido a que los óxidos de

manganeso y los óxidos de cromo son similares, la película resultante de óxido de manganeso es casi similar a los revestimientos tradicionales de óxido de cromo. Los recubrimientos con permanganato de potasio son muy efectivos para la protección de perfiles de aluminio.

#### **Revestimientos de Talco:**

Los revestimientos de talco, los cuales han sido aplicados a substratos de aluminio, son resistentes a la corrosión. Estos revestimientos policristalinos son aplicados por la precipitación de compuestos de litio y aluminio y otros aniones en una solución de una sal alcalina. La capa exterior del recubrimiento resultante es porosa, pero los poros no llegan a la superficie del substrato.

#### **Anodizado:**

El anodizado es un proceso que produce una capa dura y adherente sobre la superficie, convirtiendo al substrato en una capa de óxido. Una capa gruesa puede ser obtenida sumergiendo la pieza en una solución electrolítica y pasando una corriente eléctrica a través de él, de manera similar a un electroplateado. La capa resultante es ligeramente incolora, y puede ser teñida debido a que posee una infinidad de poros de nivel molecular.

#### **Técnicas Propietarias:**

Existen muchas técnicas propietarias que son comerciales o están a punto de serlas. Debido a que estas técnicas son mantenidas en secreto, se conoce poco acerca de los cambios físicos y químicos que ocurren durante el proceso, por lo tanto estas técnicas están agrupadas juntas. Sin embargo, la data histórica tiene un valor significativo, y desde que son disponibles para su uso en general como posibles reemplazos a los recubrimientos de cromo. Entre algunos de estos tenemos a los siguientes:

Alumicoat 6788 de Elf Atochem

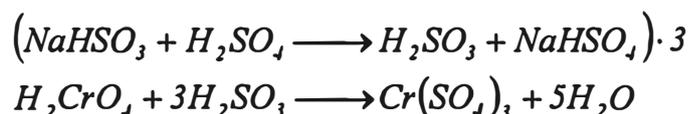
Chemcote L497260A de Brent America, Inc.

CFCC de Hughes Aircraft Company

**E-CLPS Coatings de Bulk Chemicals, Inc.**

### 11.5. Apéndice 5: Cantidad Estequiométrica de Bisulfito de Sodio y Soda Necesaria:

La cantidad estequiométrica necesaria para la reducción del cromo hexavalente se deduce de las siguientes reacciones químicas:



Como se puede observar, el mecanismo de reacción tiene dos etapas: La primera es la formación del ácido sulfuroso, que es la fuente de S(IV). La segunda etapa, es la reducción propiamente dicha. De estas dos ecuaciones se obtienen las siguientes equivalencias:

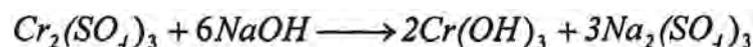
3 Mol NaHSO<sub>3</sub> equivalen a 2 Mol Cr<sup>6+</sup>;

ó

312 g NaHSO<sub>3</sub> equivalen a 104 g Cr<sup>6+</sup>

De lo que se puede concluir que se necesitan teóricamente 3 gramos de bisulfito de sodio para reducir 1 gramo de cromo hexavalente.

La cantidad estequiométrica para el Hidróxido de Sodio se deduce de la siguiente reacción:



De la cual se establecen las siguientes equivalencias:

6 Mol NaOH equivalen a 2 Mol Cr<sup>3+</sup>.

ó

239 g NaOH equivalen a 104 g Cr<sup>3+</sup>.

Con lo que se concluye que se necesitan 2.31 gramos de hidróxido de sodio por gramo de cromo trivalente.

### 11.6. Apéndice 6: Cálculo de las Constantes Cinéticas de Reacción:

Punto Central - Réplica 01: pH = 2.5      NaHSO<sub>3</sub> = 2x

Resumen para la variable dependiente:

Variable	Número de valores	Número de valores utilizados	Número de valores perdidos	Suma de los pesos	Media	Desviación típica
[BK-32] g/l	3	3	0	3	10.360	6.178

Resumen para las variables cuantitativas:

Variable	Media	Desviación típica
t (min)	1.528	1.463

Resultados para el modelo ajustado:

Modelo	Ecuación	R <sup>2</sup>	SCR
pr1*Exp(pr2*X1)	17.2220387464422*Exp(-0.418135953748108*X1)	0.968	2.512

Parámetros del modelo:

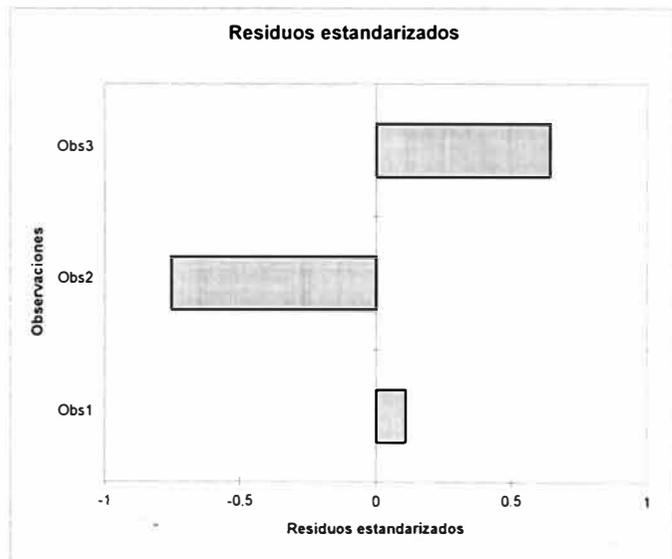
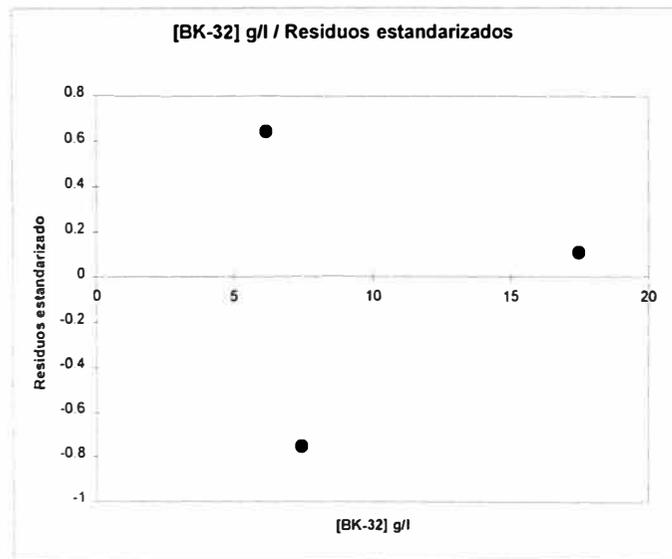
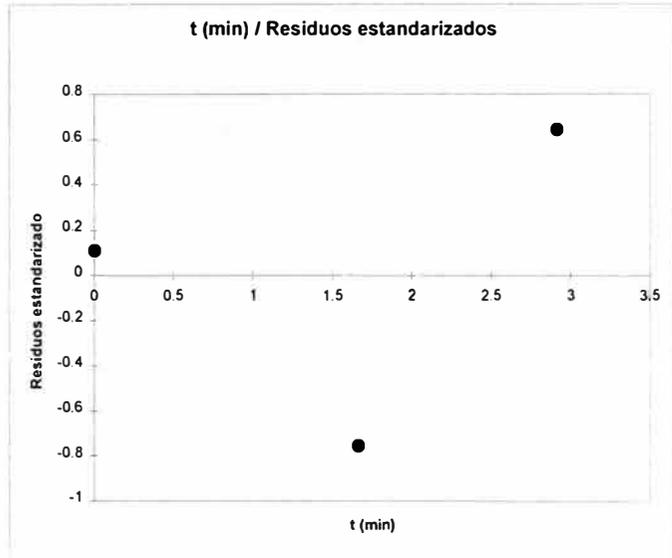
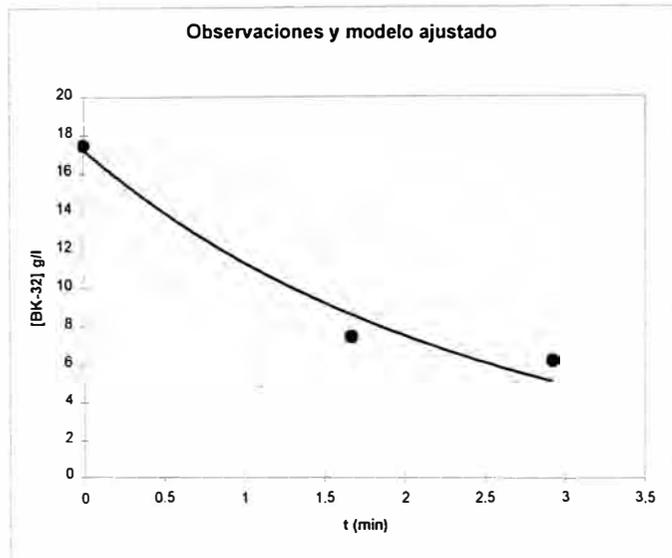
Parámetros	Valor	Desviación típica
pr1	17.222	1.568
pr2	-0.418	0.088

Coefficientes de ajuste:

R (coeficiente de correlación)	0.984
R <sup>2</sup> (coeficiente de determinación)	0.968
SCR	2.512

Predicciones y residuos:

Observaciones	Pesos	t (min)	[BK-32] g/l	[BK-32] g/l (Modelo)	Residuos	Residuos estandarizados
Obs1	1	0.001	17.456	17.215	0.241	0.110
Obs2	1	1.667	7.451	8.579	-1.128	-0.754
Obs3	1	2.917	6.173	5.087	1.087	0.644



Punto Central - Réplica 02: pH = 2.5      NaHSO<sub>3</sub> = 2x

Resumen para la variable dependiente:

Variable	Número de valores	Número de valores utilizados	Número de valores perdidos	Suma de los pesos	Media	Desviación típica
[BK-32] g/l	3	3	0	3	11.353	6.409

Resumen para las variables cuantitativas:

Variable	Media	Desviación típica
t (min)	1.553	1.455

Resultados para el modelo ajustado:

Modelo	Ecuación	R <sup>2</sup>	SCR
pr1*Exp(pr2*X1)	18.5713172815623*Exp(-0.385057399735395*X1)	1.000	0.019

Coefficientes de ajuste:

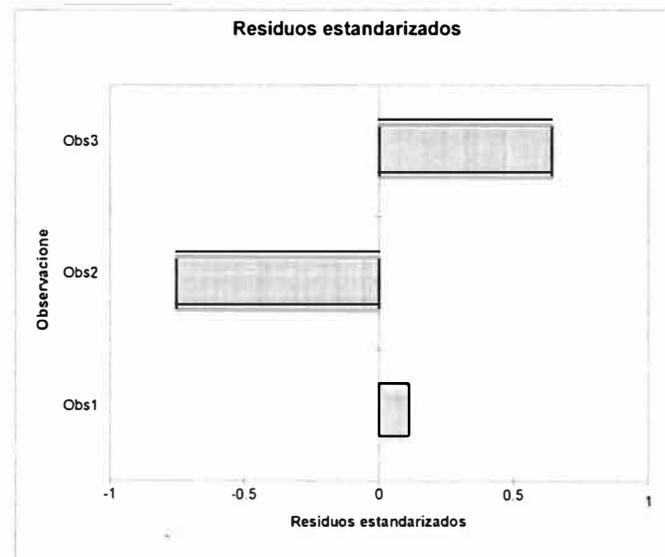
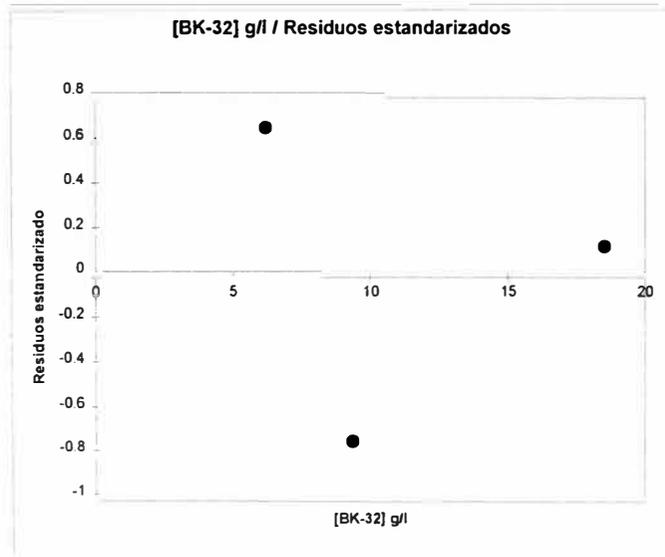
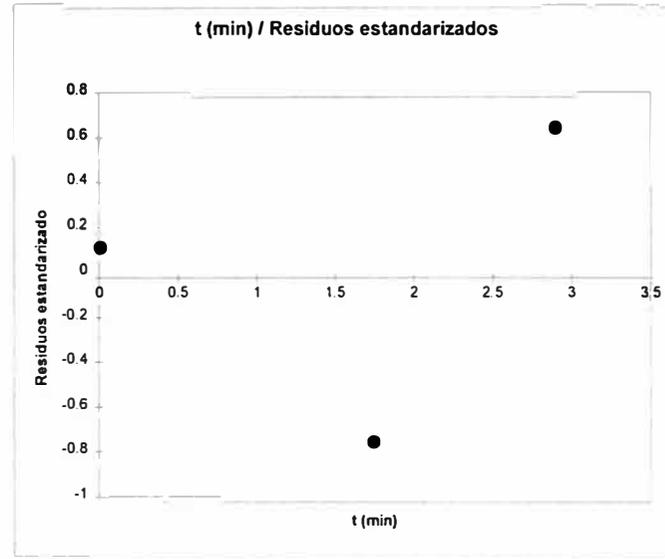
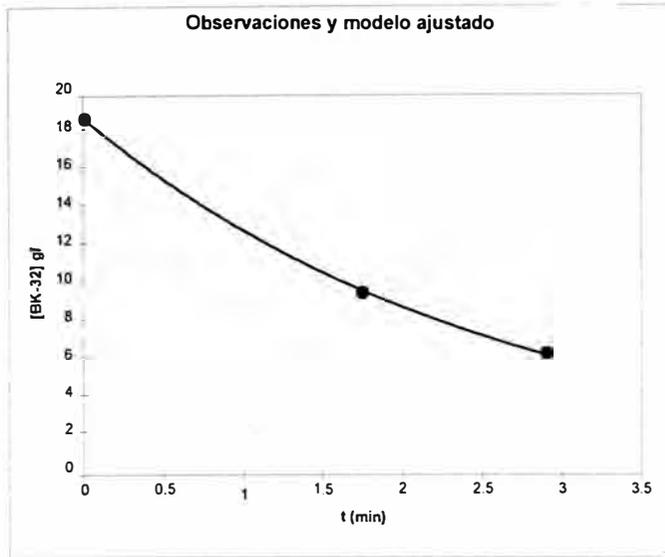
R (coeficiente de correlación)	1.000
R <sup>2</sup> (coeficiente de determinación)	1.000
SCR	0.019

Parámetros del modelo:

Parámetros	Valor	Desviación típica
pr1	18.571	0.138
pr2	-0.385	0.007

Predicciones y residuos:

Observaciones	Pesos	t (min)	[BK-32] g/l	[BK-32] g/l (Modelo)	Residuos	Residuos estandarizados
Obs1	1	0.010	18.520	18.500	0.020	0.113
Obs2	1	1.750	9.367	9.467	-0.100	-0.756
Obs3	1	2.900	6.173	6.080	0.094	0.643



Punto Central - Réplica 03: pH = 2.5      NaHSO<sub>3</sub> = 2x

Resumen para la variable dependiente:

Variable	Número de valores	Número de valores utilizados	Número de valores perdidos	Suma de los pesos	Media	Desviación típica
[BK-32] g/l	3	3	0	3	12.985	6.722

Resumen para las variables cuantitativas:

Variable	Media	Desviación típica
t (min)	1.411	1.340

Resultados para el modelo ajustado:

Modelo	Ecuación	R <sup>2</sup>	SCR
pr1*Exp(pr2*X1)	20.4511831453827*Exp(-0.388114863817861*X1)	0.983	1.561

Coefficientes de ajuste:

R (coeficiente de correlación)	0.991
R <sup>2</sup> (coeficiente de determinación)	0.983
SCR	1.561

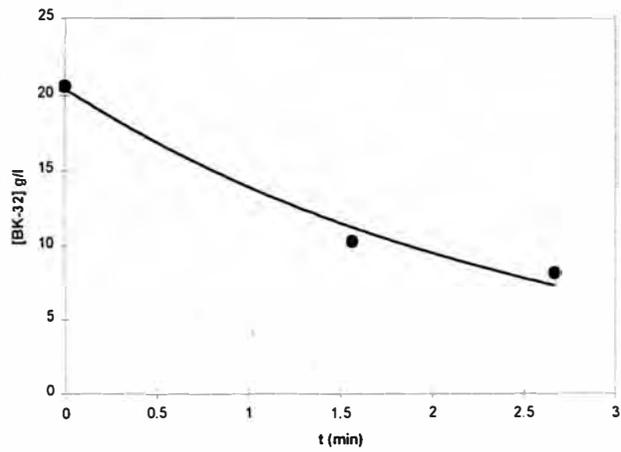
Parámetros del modelo:

Parámetros	Valor	Desviación típica
pr1	20.451	1.233
pr2	-0.388	0.056

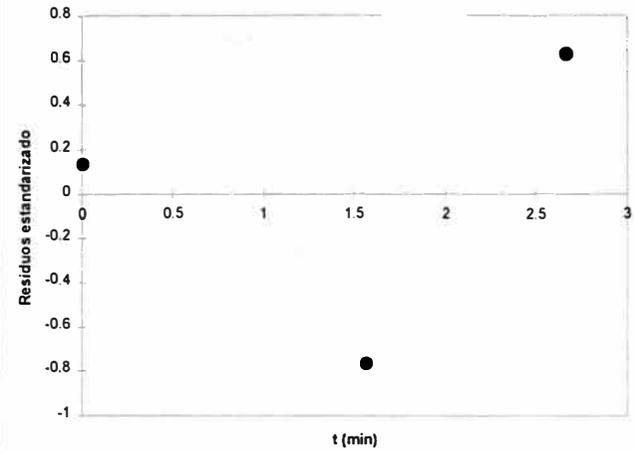
Predicciones y residuos:

Observaciones	Pesos	t (min)	[BK-32] g/l	[BK-32] g/l (Modelo)	Residuos	Residuos estandarizados
Obs1	1	0.001	20.649	20.443	0.206	0.134
Obs2	1	1.567	10.218	11.134	-0.916	-0.764
Obs3	1	2.667	8.089	7.265	0.824	0.629

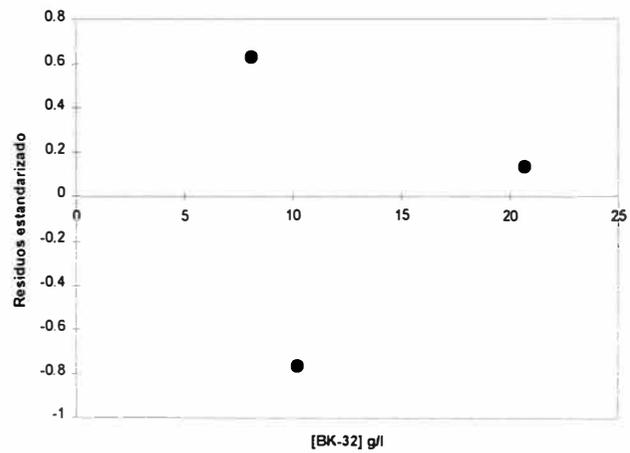
Observaciones y modelo ajustado



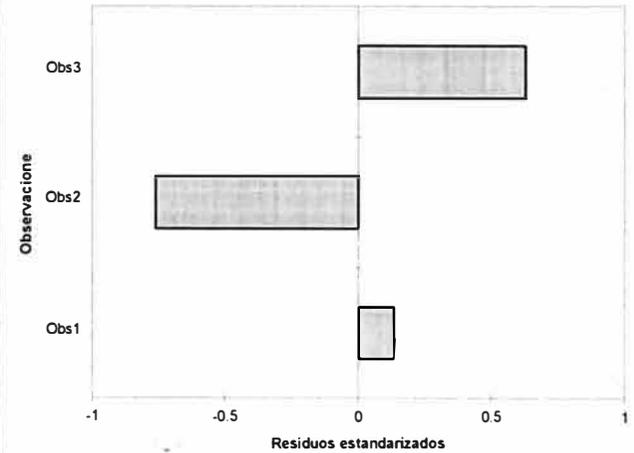
t (min) / Residuos estandarizados



[BK-32] g/l / Residuos estandarizados



Residuos estandarizados



Punto Experimental (-1, -1):      pH = 1.5      NaHSO<sub>3</sub> = 1x

Resumen para la variable dependiente:

Variable	Número de valores	Número de valores utilizados	Número de valores perdidos	Suma de los pesos	Media	Desviación típica
[BK-32] g/l	3	3	0	3	12.915	4.487

Resumen para las variables cuantitativas:

Variable	Media	Desviación típica
t (min)	1.478	1.420

Resultados para el modelo ajustado:

Modelo	Ecuación	R <sup>2</sup>	SCR
pr1*Exp(pr2*X1)	17.7897690839845*Exp(-0.244259591832598*X1)	0.996	0.178

Coefficientes de ajuste:

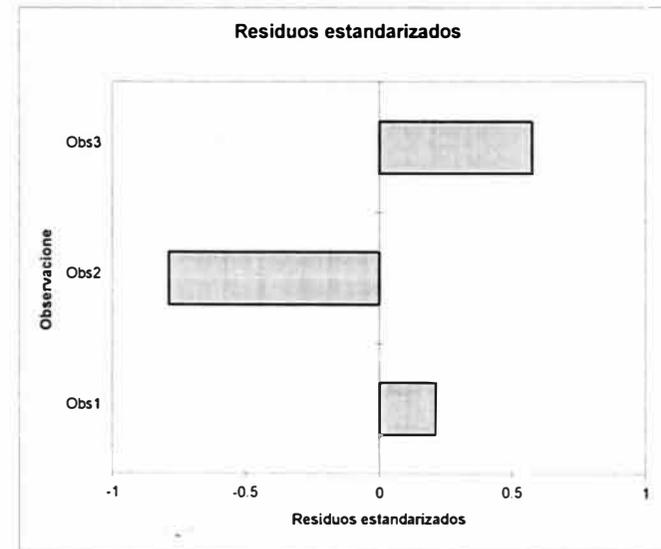
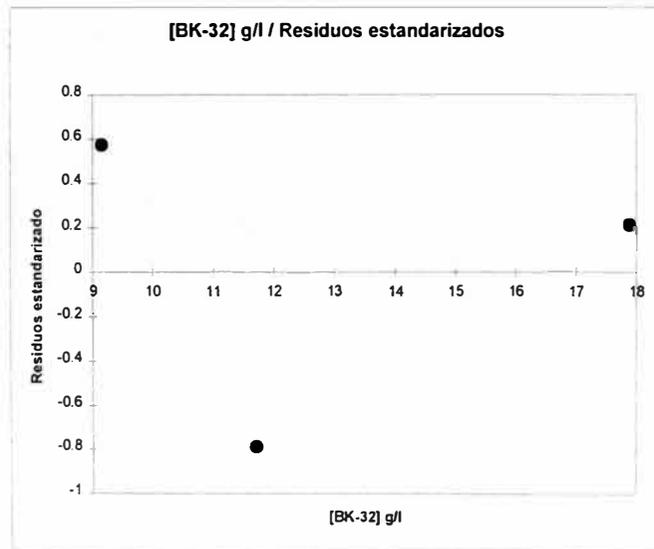
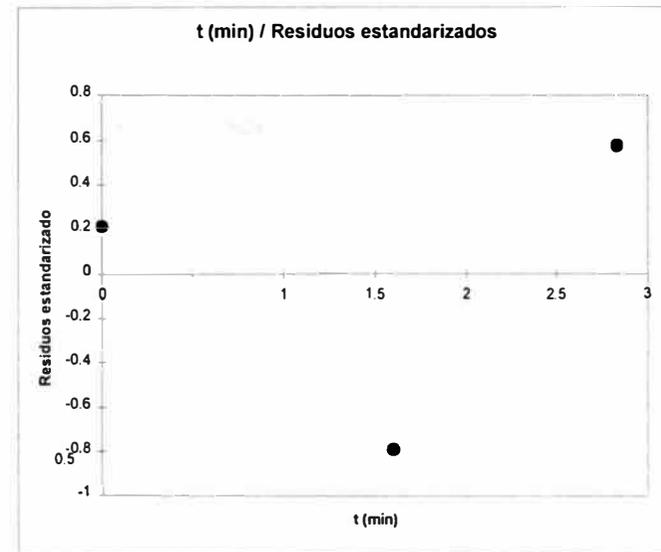
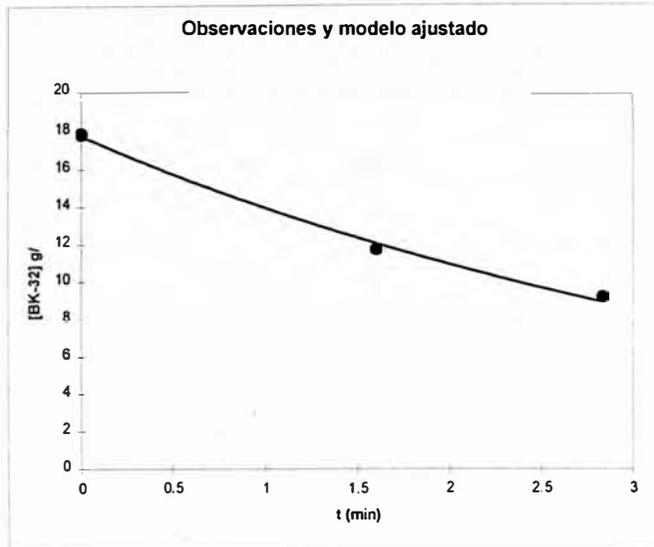
R (coeficiente de correlación)	0.998
R <sup>2</sup> (coeficiente de determinación)	0.996
SCR	0.178

Parámetros del modelo:

Parámetros	Valor	Desviación típica
pr1	17.790	0.411
pr2	-0.244	0.017

Predicciones y residuos:

Observaciones	Pesos	t (min)	[BK-32] g/l	[BK-32] g/l (Modelo)	Residuos	Residuos estandarizados
Obs1	1	0.001	17.882	17.785	0.096	0.213
Obs2	1	1.600	11.708	12.035	-0.327	-0.789
Obs3	1	2.833	9.154	8.904	0.249	0.576



Punto Experimental (-1, 1): pH = 1.5      NaHSO<sub>3</sub> = 3x

Resumen para la variable dependiente:

Variable	Número de valores	Número de valores utilizados	Número de valores perdidos	Suma de los pesos	Media	Desviación típica
[BK-32] g/l	3	3	0	3	8.018	10.031

Resumen para las variables cuantitativas:

Variable	Media	Desviación típica
t (min)	1.589	1.691

Resultados para el modelo ajustado:

Modelo	Ecuación	R <sup>2</sup>	SCR
pr1*Exp(pr2*X1)	19.5873732788649*Exp(-1.3339325073421*X1)	0.993	2.268

Coefficientes de ajuste:

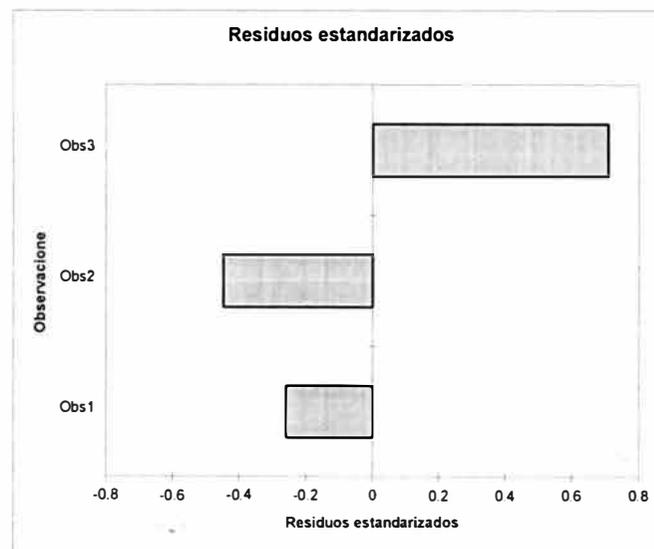
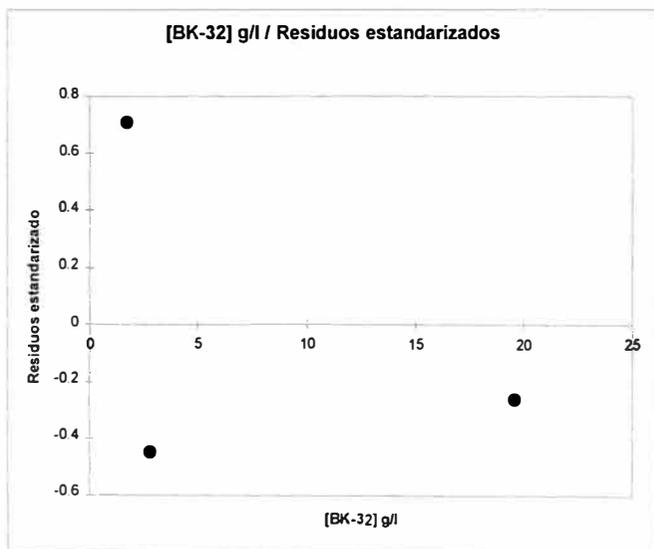
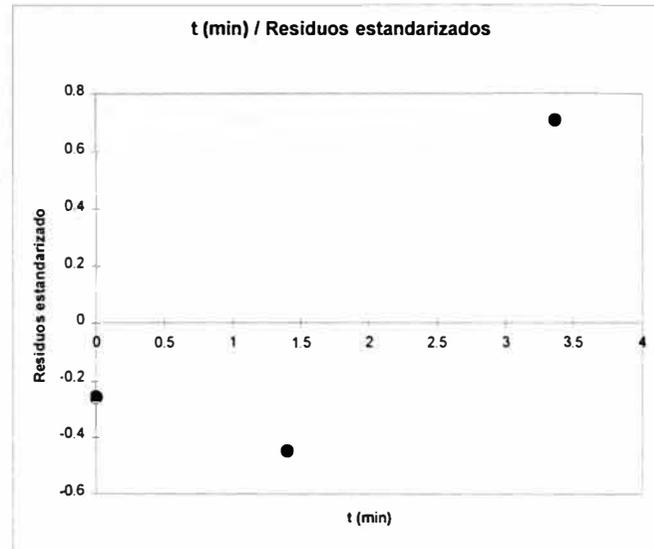
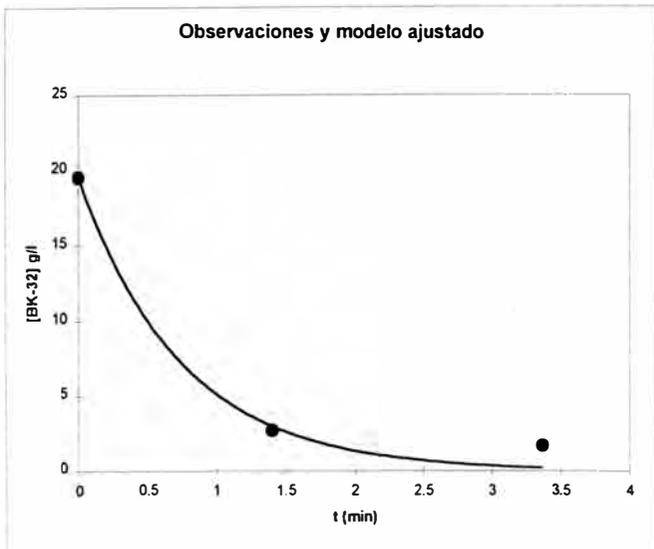
R (coeficiente de correlación)	0.997
R <sup>2</sup> (coeficiente de determinación)	0.993
SCR	2.268

Parámetros del modelo:

Parámetros	Valor	Desviación típica
pr1	19.587	1.509
pr2	-1.334	0.355

Predicciones y residuos:

Observaciones	Pesos	t (min)	[BK-32] g/l	[BK-32] g/l (Modelo)	Residuos	Residuos estandarizados
Obs1	1	0.001	19.585	19.561	0.023	-0.261
Obs2	1	1.400	2.767	3.026	-0.259	-0.448
Obs3	1	3.367	1.703	0.220	1.483	0.709



Punto Experimental (1, -1): pH = 1.5      NaHSO<sub>3</sub> = 3x

Resumen para la variable dependiente:

Variable	Número de valores	Número de valores utilizados	Número de valores perdidos	Suma de los pesos	Media	Desviación típica
[BK-32] g/l	3	3	0	3	13.482	3.863

Resumen para las variables cuantitativas:

Variable	Media	Desviación típica
t (min)	1.406	1.353

Resultados para el modelo ajustado:

Modelo	Ecuación	R <sup>2</sup>	SCR
pr1 *Exp(pr2*X1)	17.6005308411496*Exp(-0.209308787778728*X1)	0.957	1.289

Coefficientes de ajuste:

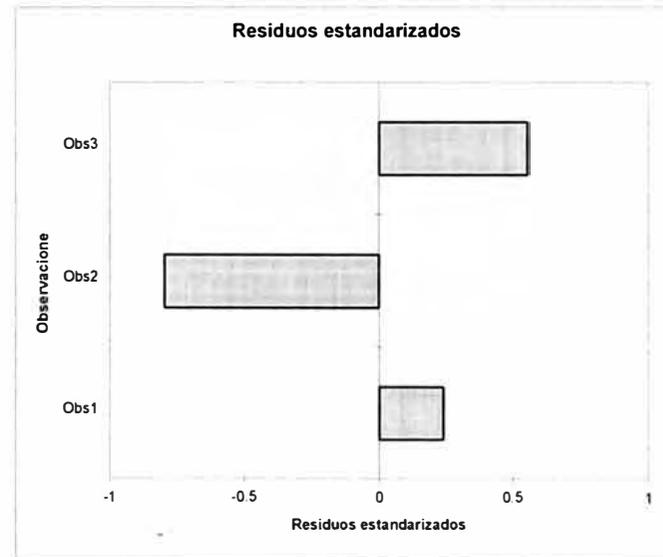
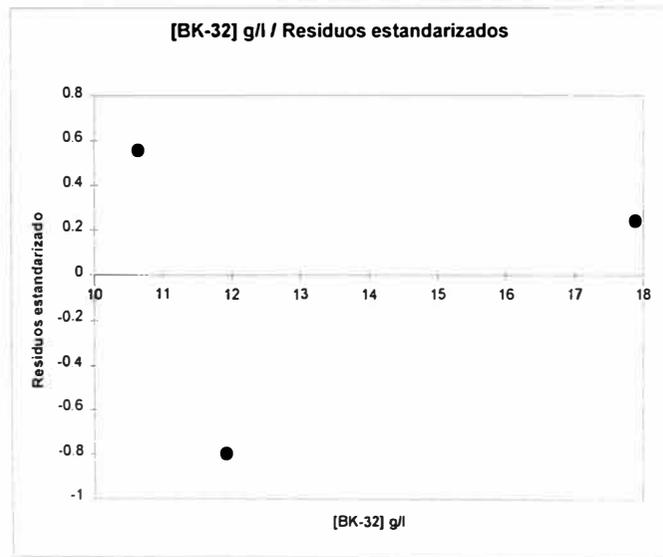
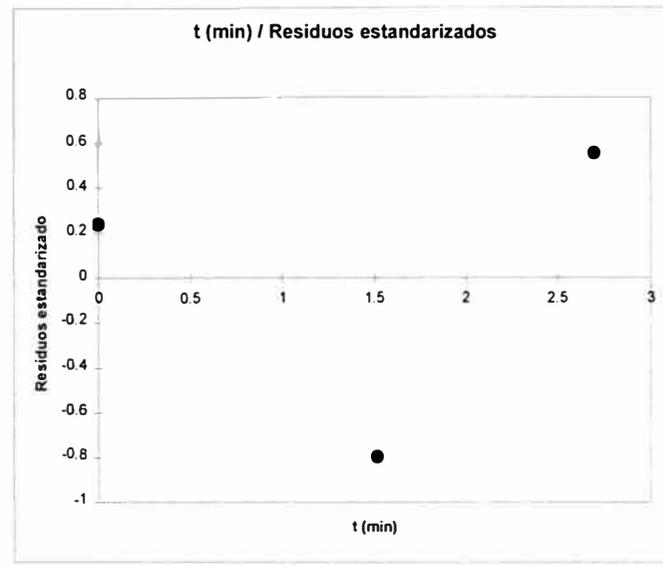
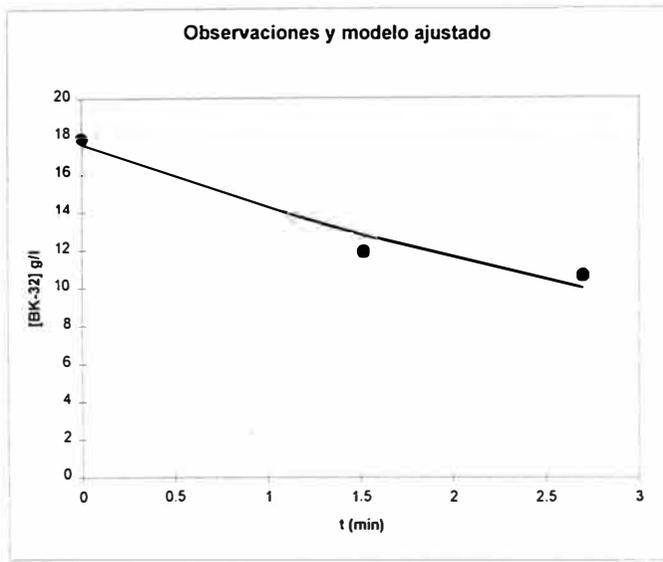
R (coeficiente de correlación)	0.978
R <sup>2</sup> (coeficiente de determinación)	0.957
SCR	1.289

Parámetros del modelo:

Parámetros	Valor	Desviación típica
pr1	17.601	1.100
pr2	-0.209	0.045

Predicciones y residuos:

Observaciones	Pesos	t (min)	[BK-32] g/l	[BK-32] g/l (Modelo)	Residuos	Residuos estandarizados
Obs1	1	0.001	17.882	17.597	0.285	0.241
Obs2	1	1.517	11.921	12.813	-0.892	-0.796
Obs3	1	2.700	10.644	10.002	0.642	0.555



Punto Experimental (1, 1): pH = 3.5 NaHSO<sub>3</sub> = 3x

Resumen para la variable dependiente:

Variable	Número de valores	Número de valores utilizados	Número de valores perdidos	Suma de los pesos	Media	Desviación típica
[BK-32] g/l	3	3	0	3	8.515	7.523

Resumen para las variables cuantitativas:

Variable	Media	Desviación típica
t (min)	1.442	1.374

Resultados para el modelo ajustado:

Modelo	Ecuación	R <sup>2</sup>	SCR
pr1*Exp(pr2*X1)	17.1288545549408*Exp(-0.683712191370049*X1)	1.000	0.039

Coefficientes de ajuste:

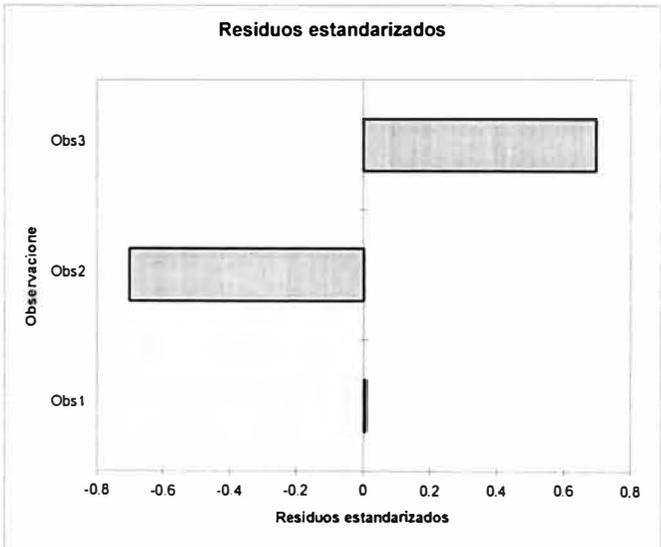
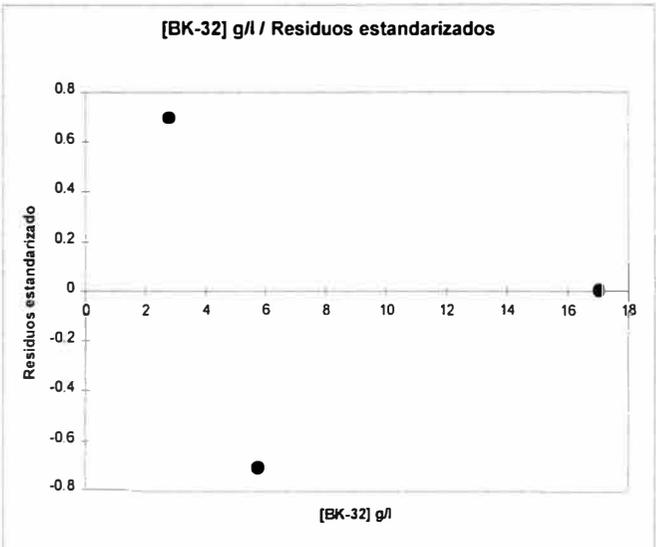
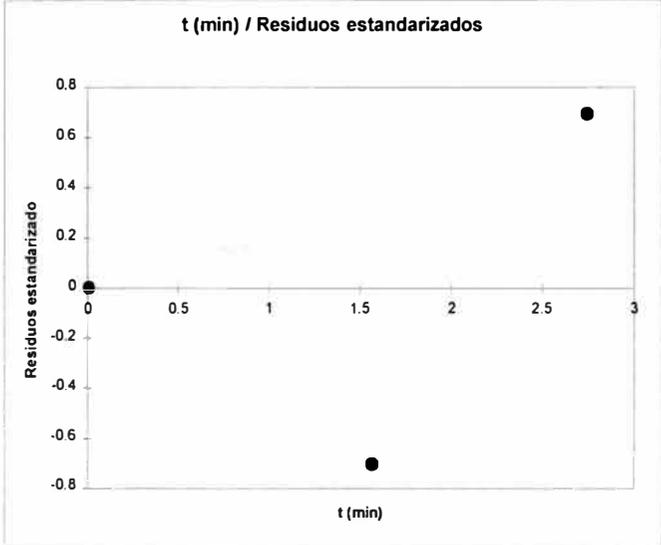
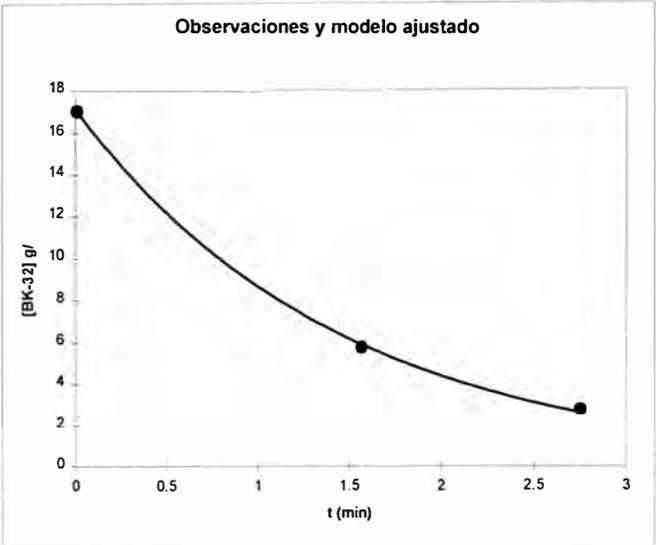
R (coeficiente de correlación)	1.000
R <sup>2</sup> (coeficiente de determinación)	1.000
SCR	0.039

Parámetros del modelo:

Parámetros	Valor	Desviación típica
pr1	17.129	0.198
pr2	-0.684	0.018

Predicciones y residuos:

Observaciones	Pesos	t (min)	[BK-32] g/l	[BK-32] g/l (Modelo)	Residuos	Residuos estandarizados
Obs1	1	0.010	17.030	17.012	0.018	0.005
Obs2	1	1.567	5.748	5.869	-0.121	-0.701
Obs3	1	2.750	2.767	2.613	0.154	0.697



### 11.7. Apéndice 7: Cálculo del Diseño de Experimentos con Design-Expert

Response:

ANOVA for Selected Factorial Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	0.82	3	0.27	824.99	0.0012	significant
A	0.12	1	0.12	352.27	0.0028	
B	0.61	1	0.61	1838.76	0.0005	
AB	0.09	1	0.09	283.95	0.0035	
Curvature	0.08	1	0.08	250.87	0.0040	significant
Pure Error	0.00	2	0.00			
Cor Total	0.91	6				

The Model F-value of 824.99 implies the model is significant. There is only a 0.12% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, AB are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Curvature F-value" of 250.87 implies there is significant curvature (as measured by difference between the average of the center points and the average of the factorial points) in the design space. There is only a 0.40% chance that a "Curvature F-value" this large could occur due to noise.

Std. Dev.	0.018	R-Squared	0.9992
Mean	0.523	Adj R-Squared	0.9980
C.V.	3.488	Pred R-Squared	N/A
PRESSN/A		Adeq Precision	72.945

Case(s) with leverage of 1.0000: Pred R-Squared and PRESS statistic not defined.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 72.945 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	0.62	1	9.12E-03	0.58	0.66	
A-pH	-0.17	1	9.12E-03	-0.21	-0.13	1
B-NaHSO3	0.39	1	9.12E-03	0.35	0.43	1
AB	-0.15	1	9.12E-03	-0.19	-0.11	1
Center Point	-0.22	1	1.39E-02	-0.28	-0.16	1

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\text{Constante cinética} = 0.61775 - 0.17125*A + 0.39125*B - 0.15375*A*B$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \text{Constante cinética} = & -0.505375 + 0.13625*pH + 0.775625*NaHSO3 \\ & -0.15375*pH*NaHSO3 \end{aligned}$$

Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Student Residual	Cook's Distance	Outlier r	Run Order
1	0.244	0.244	0	1				6
2	0.209	0.209	0	1				5
3	1.334	1.334	0	1				7
4	0.684	0.684	0	1				1
5	0.418	0.397	0.021	0.33	1.409	0.199	12.124 *	4
6	0.385	0.397	-0.012	0.33	-0.805	0.065	-0.693	2
7	0.388	0.397	-0.009	0.33	-0.604	0.036	-0.472	3

Note: Predicted values of center points include center point coefficient.

Case(s) with leverage of 1.0000: Student Residuals, Cooks Distance & Outlier T undefined.

\* Case(s) with  $|\text{Outlier } T| > 3.50$

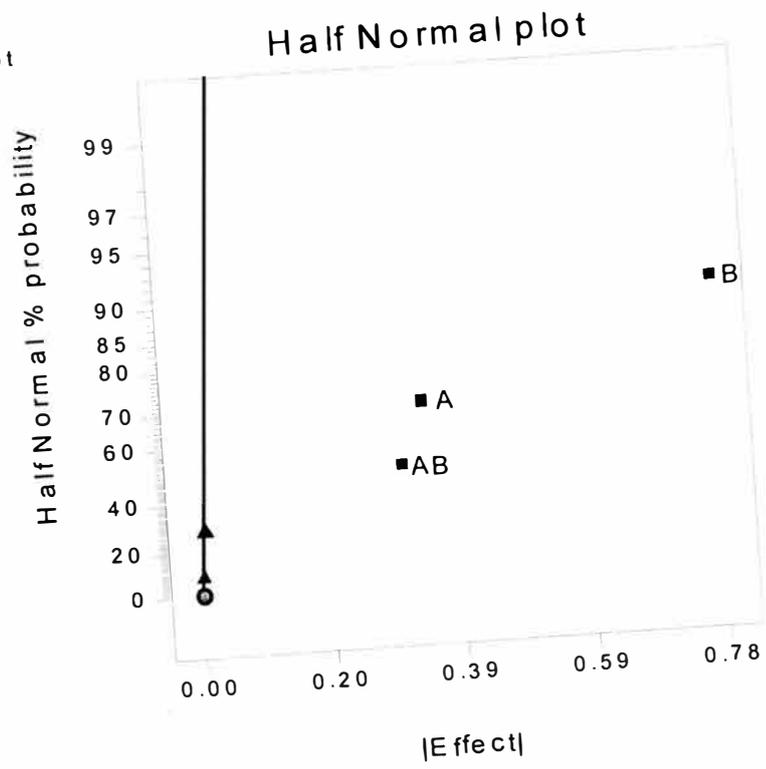
Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Outlier  $t$  versus run order to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

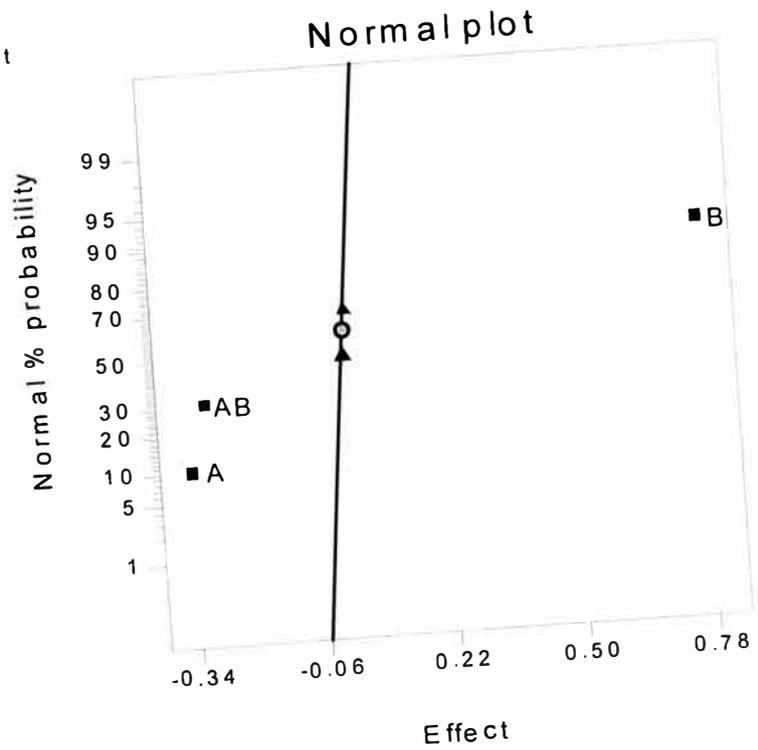
DESIGN-EXPERT Plot  
k

A: pH  
B: NaHSO<sub>3</sub>



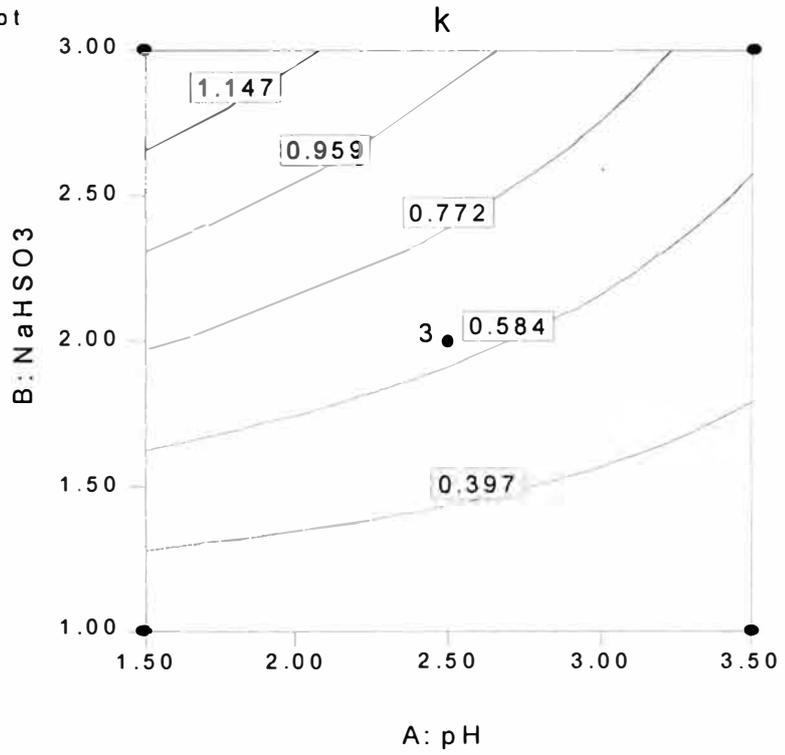
DESIGN-EXPERT Plot  
k

A: pH  
B: NaHSO<sub>3</sub>



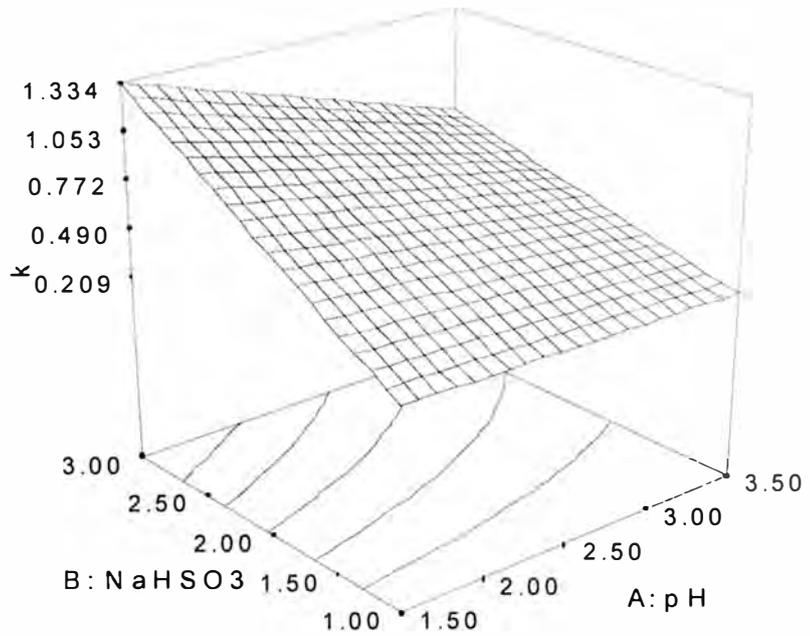
DESIGN-EXPERT Plot

k  
● Design Point  
X = A: pH  
Y = B: NaHSO<sub>3</sub>



DESIGN-EXPERT Plot

k  
X = A: pH  
Y = B: NaHSO<sub>3</sub>



DESIGN-EXPERT Plot  
Constante cinética

### Box-Cox Plot for Power Transforms

Lambda  
Current = 1

Low C.I. = -2.67  
High C.I. = 2.41

Recommend transform  
None  
(Lambda = 1)

