

Tecnología para la gestión del reactivo ocioso Dicromato de Amonio mediante su conversión en pigmento cerámico

Technology for the management of the lazy reagent dichromate of ammonium by means of their conversion in ceramic pigment

MSc. Idalberto Clemente Morales-Rodríguez^I, idalberto@facing.uho.edu.cu, Dr.C. Blas Agustín Estévez-Tamayo^I, MSc. Alyn Ferro-Nieto^I, alyn@facing.uho.edu.cu, Ing. Wilson Moro-Muñoz^{II}

^IUniversidad “Oscar Lucero Moya” Holguín; ^{II}Fábrica de Cerámica Blanca “José Luis Tassende” Holguín

Se ofrece una tecnología para la gestión del reactivo obsoleto, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ al ser convertido en óxido de cromo (III). Se realizaron pruebas de uso en la fábrica de cerámica “José L. Tassende” con buenos resultados. Se determinó el contenido de cromo al óxido obtenido, el cual se encontraba en el rango de 98,75 a 98,88 debido a los errores accidentales para un grado de seguridad de 0,95 corroborando una buena pureza. El impacto de la investigación se evidencia en lo económico: 500 g de dicromato de Amonio costaría 67,40 USD y de óxido de cromo al 98 % 26,30 USD, donde se puede calcular que los 200kg de dicromato, que existían como reactivo obsoleto, costarían 26 960,00 USD y de ello se pueden obtener 120,634 kg de óxido que puede ser utilizado como pigmento cerámico, lo que costarían 6 345,34 USD. En lo ambiental se gestiona una masa de 200 kg del reactivo ocioso dicromato de amonio que no tenía uso previsto y se destinaba al desecho, lo que constituye un peligro para el medio ambiente dadas características de alta toxicidad, carcinógeno y mutagénico de esta sustancia química. El procedimiento empleado no genera gastos significativos y permite la utilización del reactivo sin riesgos para el medio ambiente.

Palabras clave: reactivo obsoleto, dicromato de amonio, óxido de cromo (III), toxicidad, cromo (VI), tecnología.

A technology for the management of the obsolete reagent, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ by being converted into chromium oxide (III) is offered. Use tests were carried out in the ceramic factory "José L Tassende" with good results. The chromium content into the obtained oxide was determined, which was in the range from 98, 75 to 98, 88 due to the accidental errors for a grade of security of 0, 95 corroborating a good purity. The impact of the investigation is evidenced in the economic aspect: 500 g of ammonium dichromate would cost 67, 40 USD and of chromium oxide to 98 % 26, 30 USD, so it can be calculated that the 200 kg of dichromate that existed like obsolete reagent would cost 26 960, 00 USD, and of them can be obtained it 120,634 kg of oxide that can be used as ceramic pigment, which would cost 6 345, 34USD. About environmental matter, a mass of 200 kg of the obsolete reagent ammonium dichromate is managed which didn't have foreseen use and it was to be disposed, what is dangerous for the environment given the characteristics of high toxicity, carcinogenic and mutagenic hazard of this chemical substance. The used procedure does not generate significant expenses and it allows the use of the reagent without risks for the environment.

Keywords: obsolete reagent, ammonium dichromate, chromium (III) oxide, toxicity, chromium (VI), technology.

Introducción

El progreso social y el bienestar económico dependen de actividades que consumen los recursos de la tierra y pueden ocasionar problemas en el medio ambiente. La actividad humana ha sido siempre fuente de residuos y causa del deterioro ambiental que surge cuando se desconoce o desatiende algún aspecto relevante.

Uno de esos desechos lo constituyen los reactivos ociosos (obsoletos) y caducados que han llegado a acumularse en cantidades bastante significativas en Cuba.

“Aunque la carencia de la infraestructura técnica, el aún inadecuado manejo de los productos químicos y de los desechos peligrosos; así como la acumulación progresiva de estos desechos sin la solución técnica para su disposición final; ocasionan problemas de contaminación con riesgo para la salud humana, en el territorio se logra concientizar a las empresas e instituciones dentro de este para que elaboren los planes de manejo. /2/

El plan de acción del 2013 de la Estrategia Ambiental (EA) provincia Holguín para el periodo 2011-2015 se plantea como meta reducir en un 1 % las existencias de productos químicos ociosos y caducados y de otros desechos peligrosos /3/. Este bajo porcentaje explica lo difícil que resulta lograr deshacerse de un reactivo químico peligroso y por tanto la lentitud con que se gestionan los mismos lo que mantiene los almacenes de varias empresas con cantidades muy significativas en inventarios, por ejemplo: el poligráfico de Holguín “José Miró Argenter”, tenía en sus almacenes 200 kg de dicromato de amonio como reactivo ocioso, que se le donaron a la Universidad “Oscar Lucero Moya” para esta investigación, con el que se trabaja para transformarlo en pigmento cerámico.

El cromo frecuentemente se acumula en ambientes acuáticos, por lo que existe cierto riesgo de ingerir alimentos contaminados al ser absorbido por las plantas y animales. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda desde 1958 una concentración máxima de 0,05 mg/L de cromo (VI) en el agua de consumo lo que permite, mediante cálculos simples asegurar que esos 200 kg de dicromato podrían contaminar unos 400 000 m³ de aguas

subterráneas de hacerse una disposición incorrecta aunque otros autores reportan la LC 50 mucho más alta, 12,5 mg/L /4/.

Por otro lado, los riesgos en la manipulación de los compuestos del cromo fundamentalmente los de cromo VI son peligrosos, así los bajos niveles de exposición pueden provocar irritación de la piel y úlceras, mientras que la exposición prolongada puede causar daños hepáticos y renales, al tejido nervioso y al sistema circulatorio /5/. Muchos autores han investigado y reportado casos de contaminación con cromo por mal manejo de desechos tales como [6] que reporta contaminación de leche de cabra y de vaca, /7/ con enfermedades en seres humanos causadas por una empresa de fundición, / y otros.

El contacto cutáneo con compuestos de Cr (VI) durante su fabricación o uso forman úlceras. Las úlceras se deben a la acción corrosiva del Cr (VI), que penetra en la piel a través de cortes y abrasiones. La úlcera puede penetrar profundamente en el tejido blando y puede llegar a alcanzar el hueso subyacente /9/.

También se ha descrito sensibilización, que ha dado origen a crisis asmáticas típicas, que pueden repetirse en las siguientes exposiciones. En un gran número de estudios realizados en Francia, Alemania, Italia, Japón, Noruega, Estados Unidos y el Reino Unido se ha descrito un aumento de la incidencia de cáncer de pulmón entre los trabajadores empleados en la fabricación y el uso de compuestos de Cr (VI). A pesar de que no se ha establecido claramente, algunos estudios indican que la exposición a los cromatos puede aumentar el riesgo de cáncer en los senos nasales y el tracto digestivo. No obstante muchos documentos y autores clasifican los compuestos de cromo VI como carcinógeno y mutagénico /10-12/.

Los compuestos con cromo en estado de oxidación Cr (III) son considerablemente menos peligrosos que los compuestos de Cr (VI). Los compuestos de Cr (III) no se absorben fácilmente en el aparato digestivo. En ausencia de una sensibilización previa con compuestos de Cr (VI), los compuestos de Cr (III) no producen ulceraciones ni suelen producir dermatitis alérgicas” /13/. Tampoco se clasifica el cromo (III) como carcinógeno o mutagénico y sí se hace énfasis en su esencialidad para la vida. El cromo (III) es esencial para el ser humano puesto que participa en el metabolismo de la glucosa” /14/, ya que el cromo (III) tiene las siguientes funciones en el organismo:

- Regula la glucosa, ayudando a la insulina a repartir la glucosa

- Es indispensable para evitar los paros cardiacos
- Regula el colesterol

Su déficit provoca cambios en el estado de ánimo. Está comprobado que aquellas personas que sienten ansiedad por comer dulces es porque el nivel de cromo en su organismo es bajo.

El cromo trivalente es la forma útil nutricionalmente, mientras que el hexavalente no lo es /15/.

Una forma recomendable de utilizar el cromo (III) es en forma de pigmento cerámico, pues al combinarse con silicatos y otros componentes de las cerámicas se convierte en sustancias inocuas. /16,17/.

Por las razones expuestas se declara como problema

¿Cómo gestionar el dicromato de Amonio, existente como reactivo ocioso, para disminuir el riesgo de contaminación potencial del mismo?

El **Convenio de Basilea** establece en su anexo IV B una serie de operaciones que pueden conducir a la recuperación de recursos, el reciclado, la regeneración, la reutilización directa y otros usos para residuos peligrosos entre los cuales se menciona el reciclado o recuperación de metales y compuestos metálicos y reciclado o recuperación de otras materias inorgánicas como posibles vías para la gestión de los reactivos ociosos o caducados.

Muchos autores /18-20/ establecen como métodos la recuperación y reutilización–reciclado, sin embargo por un lado, en ningún caso se propone una tecnología apropiada para el uso de algún residuo o reactivo peligroso o un uso específico y por otro, no es posible reutilizar o reciclar algo que nunca se ha usado, así como tampoco se resuelve el problema recuperando las propiedades de reactivos caducados cuando el verdadero es, cómo utilizarlo o disponerlo.

El dicromato de amonio que existe como reactivo ocioso, y que es altamente tóxico se puede convertir en óxido de cromo (III) mediante una tecnología para su gestión ambiental al ser usado como pigmento cerámico ocasionando una disminución de riesgos de contaminación potencial.

Materiales y métodos

Se utilizaron materiales y reactivos de laboratorio de calidad puro para análisis y equipos de medición certificados por Metrología como aptos para su uso.

Los métodos usados para el trabajo son:

1. Descomposición térmica del Dicromato de Amonio por la ecuación siguiente a través de la cual se procesó una parte del dicromato a óxido de cromo (III), en un aparato como muestra las figuras 1 y 2.

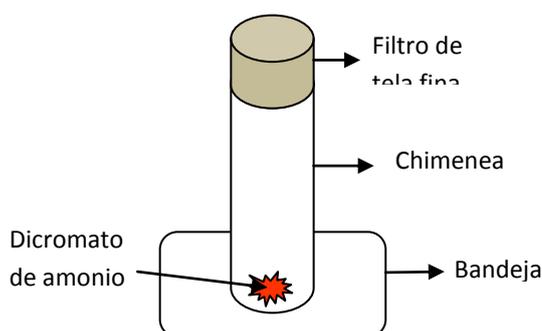


Fig. 1 Reactor del dicromato de amonio

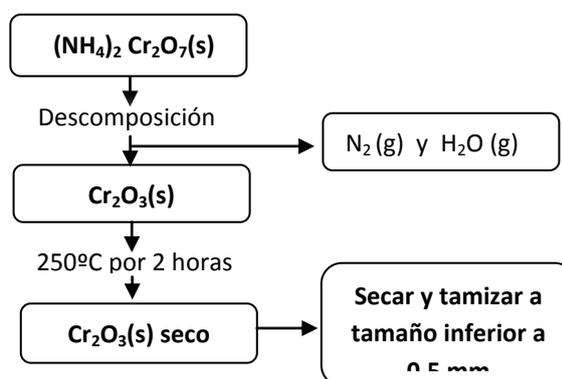
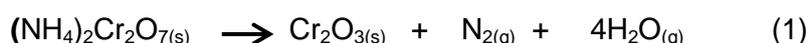


Fig.2 Tecnología para la gestión del Dicromato de Amonio



2. Determinación cuantitativa del cromo para evaluar la pureza en el óxido obtenido por volumetría de redox dicromatométrica con solución patrón de Fe^{2+} [21].



3. La determinación de cromo (III) en el óxido obtenido, se realiza en dos etapas, primeramente se obtiene el cromato por fusión oxidativa /22/, utilizando el Na_2CO_3 , bórax y un nitrato como mezcla oxidante.

Una vez obtenido el cromato se lixivia con agua y ácido clorhídrico, en cuyo proceso se convierte en dicromato y se determina su concentración por volumetría de redox /22, 23/

4. Pruebas de hipótesis de comparación de dos medias para demostrar homogeneidad del material estudiado.

Análisis de los resultados

El óxido obtenido mediante la tecnología propuesta fue sometido a análisis químico para evaluar su pureza, lo que dio como resultado que los límites del intervalo de seguridad en los que se puede hallar el valor del porcentaje de cromo en la muestra analizada oscila en el rango de 98,75 a 98,88 debido a los errores accidentales para un grado de seguridad de 0,95 corroborando buenos resultados.

Las pruebas estadísticas de texp permitieron concluir que no hay diferencia significativa entre las dos medias comparadas y por tanto se puede plantear que las dos muestras estudiadas pertenecen a la misma población y la muestra bruta llevada al laboratorio antes de cuartear y tomar las porciones analíticas se considera homogénea. Los resultados del análisis químico se muestran en la tabla 1.

El material obtenido como óxido de cromo (III) se entregó a Cerámica Blanca, se probó como pigmento (figura 3) y la Fábrica emite una valoración donde certifica que es factible el uso del pigmento verde de óxido de cromo (III) sintetizado a partir del dicromato de amonio, producto ocioso en el poligráfico “José Miro Argenter”, en la producción de azulejos y figuras ornamentales, así como manifiesta estar en condiciones de adquirir toda la cantidad que se sintetice en la Universidad y finalmente se firmó un contrato entre ambas instituciones que legalizan las acciones del proyecto.

Tabla 1
Resultados de por ciento de cromo en el óxido obtenido
a partir del dicromato de amonio

Cuartos	No	$X_i/\%$	$X_{ij}/\%$	Asimetría
1	1	98,30	98,30	0,213 9
	2	99,30	98,76	
	3	98,78	98,77	Varianza
	4	98,87	98,77	0,023 1
	5	98,80	98,78	
	6	98,80	98,78	Desv.s
2	7	98,76	98,78	0,151 9
	8	98,88	98,79	
	9	98,84	98,79	Cv
	10	98,78	98,79	0,153 8
	11	98,80	98,80	
	12	98,81	98,80	t(95%,24)
3	13	98,77	98,80	2,070 0
	14	98,88	98,80	
	15	98,78	98,81	Raíz 24
	16	98,86	98,81	4,899 0
	17	98,79	98,83	ee
	18	98,80	98,84	0,064 2
4	19	98,77	98,86	eem
	20	98,87	98,87	1,540 8
	21	98,83	98,87	LI
	22	98,79	98,88	98,75
	23	98,79	98,88	Ls
	24	98,81	99,30	98,88
	Media		Mediana	Moda
	98,81		98,80	98,80

Leyenda: $X_i/\%$ = por ciento de cromo,
 $X_{ij}/\%$ = por ciento de cromo en orden creciente,
 ee= error estándar,
 eem= error estándar medio,
 LI =límite inferior del intervalo de confianza,
 Ls= límite superior del intervalo de confianza y
 Cv= coeficiente de variación.



Fig. 3 Azulejo de prueba de pigmento obtenido a partir del dicromato

El óxido de cromo (III) una vez que se utiliza como pigmento, no ofrece peligro alguno para el medio ambiente o la salud humana por ser la forma natural principal en que se encuentra el cromo en sus minerales. Teniendo en cuenta que es el compuesto más estable de este elemento, que posee una temperatura de fusión de 2 450 °C, es una sustancia insoluble tanto en agua fría como en caliente y por su energía libre de formación a 25°C= - 1 043, 77 kJ/mol que implica la necesidad de una gran cantidad de energía para romper sus enlaces, resulta poco probable que reaccione espontáneamente en la naturaleza.

Conclusiones

Los resultados demuestran que es posible la utilización de óxido de cromo (III) obtenido a partir del dicromato de amonio declarado como producto ocioso, para su uso en pigmentos cerámicos en la producción de azulejos y figuras ornamentales.

Se ofrece una tecnología para la gestión del dicromato de amonio como reactivo ocioso como parte de la gestión de residuos peligrosos y se le da un uso específico a este reactivo sin poner en peligro el medio ambiente.

En toda la bibliografía consultada no se encuentra un ejemplo de un uso dado a un reactivo ocioso o caducado, ni se ofrece una tecnología particular para su gestión.

Los beneficios de este tipo de reciclaje están dados en dos direcciones:

En lo económico: Los 5 kg de óxido de cromo obtenidos tienen un precio de 263 U.S.D que puede ser utilizado como pigmento cerámico /24/.

En cuanto medio ambiente, permite eliminar la contaminación potencial de una sustancia muy tóxica que debía ser desechada.

Bibliografía

1. ZUMALACÁRREGUI de CÁRDENAS, B., *et al.* "Problema Medioambiental en Laboratorios Químicos". *Revista Pedagogía Universitaria*. 2003, pp. 4, 8-19.
2. CITMA. *Estrategia Ambiental Provincial*. Holguín. Cuba, 2007-2010.
3. CITMA. *Estrategia Ambiental Provincial*. Holguín. Cuba, 20011-2015.
4. GONZÁLEZ, Y.; APORTELA GILLING, P. "Determinación de la toxicidad aguda del dicromato de potasio en larvas de *Artemia salina*". *Anuario Toxicología*. 2001, vol. 1, núm. 1, pp. 104-108.
5. BAUDRAN, Y. "Metales Pesados, Ambiente y Salud". Consultado, mayo 2012. Disponible en ybaudran@copersaingenieria.com .
6. MUHAMMAD, F. *et al.* "Quantitative structure activity relationship and risk analysis of some heavy metal residues in the milk of cattle and goat". *Toxicol Ind*. 2009, vol. 25, núm. 3, pp. 177-181.
7. VALDÉS PEREZGASGA, F.; CABRERA MORELOS, V. M. "La Contaminación por Metales Pesados en Torreón. Centro de Estudios Políticos de Texas". Consultado, junio 2011. Disponible en <http://www.texascenter.org/tcps/btep/breports.htm>.
8. JONES, D. *et al.* "Medición de cromo y fenoles urinarios en pobladores de la ciudad de Las Toscas, Santa Fe". *Congreso de la Asociación de Laboratorio de Alta Complejidad (ALAC)*. Junio 2011.
9. GUNNAR, N. *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Capítulo 63. Metales, Propiedades Químicas y Toxicidad*. Madrid 2003. España.
10. Universidad Carlos III. *Manual de residuos de laboratorio*. UC3M. Madrid Consultado, junio 2011. Disponible http://www.uc3m.es/portal/page/laboratorios/prevención_riesgos_laborales/manual/residuos.
11. SCHARLAB. Ficha de datos de seguridad del óxido de cromo VI purísimo. Artículo 31 (REACH). Consultado, junio 2011. Disponible en <http://WWW.scharlab.com>.
12. IPCS. International Chemical Security Cards. Consultado, junio 2011. Disponible, http://www.icv.csic.es/prevencion/Documentos/productos/trioxidocromo_1194.pdf.
13. GONZÁLEZ PÉREZ, y.; APORTELA GILLING, P. "Determinación de la toxicidad aguda del dicromato de potasio en larvas de *Artemia salina*". *Anuario Toxicología*. 2001, vol. 1, núm. 1, pp. 4-108.
14. ROMERO, C. H. *et al.* "Estandarización condiciones preliminares para la determinación de cromo en muestras ambientales". LABQUIAM. Consultado abril 2010. Disponible en, fvazquez@exa.unne.edu.ar.

15. LUNA ENCINAS, J. Á.; BARAJAS PÉREZ, G. "Metales pesados y su toxicología". Consultado, mayo 2012. Disponible en, <http://www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=2173>.
16. VITTEL, C. *Cerámica, Pastas y Vidriados*. Editorial Adagio. Habana: Cuba, 2006, p. 156
17. GÓMEZ VALLEJO, T. *Acercamiento a la cerámica artística cubana*. Editorial Científico-Técnica. La Habana: Cuba, 2010.
18. ÁGUILA HERNÁNDEZ, I., *et al.* "Propuesta de programa para mejorar la seguridad y minimizar el vertimiento de residuos en laboratorios químicos de la UCLV". *Revista Cubana de Química*. 2005, vol. XVII, núm. 3, pp. 108-116
19. GUERRA BRETANA, R. M., *et al.* "Gestión integrada de los riesgos químicos en el laboratorio". *Memorias del Taller por el Día Mundial del Medio Ambiente*. Universidad de La Habana. Editorial Universitaria. Habana: Cuba, 2009, Pp. 1-10.
20. MTAS. *Eliminación de residuos en el laboratorio: procedimientos generales*. NTP-276. Consultado, junio 2011. Disponible en, http://www.mtas.es/insht/ntp/ntp_276/.
21. ALEXEIEV V.N. *Análisis Cuantitativo*. Moscú, Rusia: Editorial Mir, 1976.
22. NC 53. *Análisis Químico en Mineral y Colas*. Determinación de cromo, aluminio y sílice. Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica. 2011
23. AYRES, G.H. *Análisis Químico Cuantitativo*. Madrid, España: Ediciones del Castillo S. A., 1976.
24. *Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment*.US. Aldrich 2003-2004