

44
29-



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

Métodos Para Análisis de Cromo y
su Aplicación en la
Caracterización de Residuos
Sólidos Industriales

T E S I S
Que para obtener el título de :
Q U I M I C O
P R E S E N T A

Mario Villalobos Peñalosa

México, D. F.

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

Capítulo	Página
0 . PROLOGO	1
I . ANTECEDENTES	1
I.1 INTRODUCCION	1
I.2 GENERALIDADES DEL CROMO	6
I.2.1 Propiedades Químicas y Físicas	6
I.2.2 Estado Natural	8
I.2.3 Producción de Cromatos	10
I.2.4 Comportamiento en Suelos	12
I.2.5 Comportamiento en Agua	14
I.2.6 Efectos Sobre los Seres vivos	17
I.2.7 Efectos en Materiales de Construcción	19
II . METODOS PARA DETERMINAR CROMO	21
II.1 ERRORES EN EL ANALISIS	21
II.2 SELECCION Y DESCRIPCION DE LAS TECNICAS ANALITICAS	23
II.2.1 Método de Absorción Atómica	23
II.2.2 Método Colorimétrico	25
II.3 DETERMINACION DE PARAMETROS ESTADISTICOS	28
II.3.1 Absorción Atómica	28
II.3.2 Colorimetría	35
II.3.3 Comparación de Métodos	37
II.4 INTERFERENCIAS GENERALES	38
II.4.1 En Absorción Atómica	38

Capítulo	Página
II.4.2 En Colorimetría	39
II.5 INTERFERENCIA DEL Fe(III) EN COLORIMETRIA	39
II.5.1 Materiales y Métodos	40
II.5.2 Resultados y Discusión	41
III. CARACTERIZACION DEL MATERIAL DEL CEMENTERIO	47
III.1 HUESTRO Y DESCRIPCION DE ANALISIS	47
III.2 DESCRIPCION DE TECNICAS	48
III.3 RESULTADOS Y DISCUSION	51
III.3.1 Resultados Cualitativos	51
III.3.2 Resultados Cuantitativos	52
IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	55
V TABLAS Y FIGURAS	58
VI APENDICE	99
VII REFERENCIAS	107

0. PROLOGO

La química, como disciplina científica que es, tiene relación con todas las ciencias naturales pues su campo de estudio es la materia, y ésta constituye todo lo existente; tanto los objetos inanimados como los seres vivos.

El campo de los estudios ambientales no es una excepción; en él intervienen muchas otras disciplinas científicas, como por ejemplo la biología, la ingeniería y la geografía. Sin embargo, es una lástima que en muchos estudios de contaminación en México, muy frecuentemente, sólo sean algunas de estas disciplinas las que estén encargadas de la resolución y prevención de los problemas, y no exista una verdadera actividad interdisciplinaria al servicio del área; así, el químico muchas veces está ausente o, en el caso extremo, es el único que lleva a cabo la investigación del problema por lo que los estudios resultan parciales e incompletos.

Otro gran problema que existe en torno a la investigación en el campo de la contaminación, proviene de su carácter de ciencia aplicada. En muchos casos las ciencias aplicadas son despreciadas por los científicos dedicados a

investigaciones básicas, considerándolas como disciplinas que únicamente requieren de la participación de personal técnico; sin embargo, debido a la complejidad de los problemas, es evidente la necesidad de la participación de investigadores con sólida preparación en diversos campos.

El país, en la actualidad, atraviesa por una seria crisis económica y, siendo un país en vías de desarrollo, requiere de la resolución de una gran cantidad de problemas, muchas veces desconocidos en los países ya desarrollados, incluyendo los problemas de contaminación. Es de vital importancia que exista una balanza equilibrada en lo que se refiere al desarrollo de investigación en ciencias puras con respecto al de las ciencias aplicadas, adaptada a la problemática nacional, y que, en las instituciones universitarias donde se lleva a cabo investigación científica, las ciencias puras se pongan en relación directa con el quehacer aplicado, pues el resolver una problemática práctica requiere de ingenio, criterio y ante todo una sólida formación teórica.

El presente trabajo es un esfuerzo por aplicar los conocimientos adquiridos durante la carrera de químico en la resolución de un problema de contaminación de suelos y agua que afecta la parte norte de la ciudad de México. En esta investigación participaron químicos, ingenieros, geógrafos y biólogos, en un ambiente de colaboración recíproca que constituyó una verdadera experiencia de trabajo interdisciplinario.

Al final del trabajo, para facilitar su lectura, se encuentran las tablas y figuras (capítulo V) a las que se hace referencia en cada capítulo; las referencias bibliográficas, por la misma razón, se hacen con un número entre paréntesis durante el texto y se encuentran al final, en el capítulo VII.

Se utilizó, como unidad de concentración, las partes por millón (ppm), que, aunque no es una unidad estrictamente analítica, se utiliza mucho en los

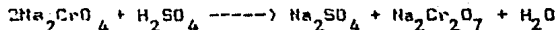
trabajos ambientales por su facilidad de manejo al reproducir los experimentos. Esta unidad corresponde a mg/L para disoluciones líquidas, g/m³ para disoluciones baseosas, y mg/Kg para disoluciones sólidas.

CAPITULO I ANTECEDENTES

I.1. INTRODUCCION

La empresa Cronatos de México, S.A. se estableció en 1958 en Lechería, colonia ubicada en el Municipio de Tutitlán, Estado de México, en un edificio anteriormente ocupado por una fábrica de aceites.

Esta fábrica producía, diariamente, 12 toneladas de cromato de sodio, 1 tonelada de cromato de potasio, casi 8 toneladas de sulfato de sodio(38) y quizá una cantidad proporcional a ésta última de dicromato de sodio, debido a que el sulfato de sodio es un subproducto de la fabricación de esta sal a partir del cromato, de acuerdo con la reacción representada por:



El proceso de producción de los cromatos se hacía a cielo abierto y no existía control alguno sobre las emisiones de polvo, las descargas de agua residual y la disposición de los residuos sólidos. La eficiencia de los procesos era baja y no había recirculación del residuo, obteniéndose así grandes cantidades de

desechos ricos en cromo(81).

Estos residuos sólidos se depositaron en cualquier sitio disponible de los alrededores de la planta, incluyendo el terreno junto a ésta, y, adicionalmente, se ocuparon como material de relleno en calles y depresiones, por su aspecto de grava. Se rellenaron calles de las colonias "Lechería" y "Recursos Hidráulicos", depresiones lindantes con la carretera México-Cuautitlán, las vías de ferrocarril a Pachuca a la altura de la zona, y la actual vía López Portillo, así como muchos otros sitios (Fig. I.0).

Los habitantes de la zona empezaron a observar y a experimentar los efectos nocivos de la contaminación debida al cromo, sobre todo de las emisiones de polvo al aire, que provocaba enfermedades respiratorias de los obreros y habitantes: desde simples irritaciones hasta problemas de perforación de tabique nasal. Asimismo, el polvo disuelto en las charcas de agua al aire libre causaba la muerte de animales domésticos.

En 1975, los padres de familia de la escuela "Reforma", situada junto a la planta, reclamaron la evaluación del grado de contaminación a la que se encontraban expuestos. El problema trascendió y se hizo de conocimiento público por medio de la prensa, iniciándose una larga serie de reclamaciones e inspecciones que duraron casi 3 años(37, 80).

En junio de 1978, la sociedad de padres de familia pidió que se realizara un estudio al Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM(9, 67, 68, 76.), en el que se demostró que, tanto vegetales, como la población humana de la zona, habían acumulado cromo por encima de los niveles normales. En septiembre de ese mismo año, Los Servicios Coordinados de Salud en el Estado de México (SMA), clausuraron, definitivamente, la planta por desacato a las disposiciones sanitarias.

Se inició, entonces, la búsqueda de una solución a la disposición de los residuos sólidos y 2 años después se propusieron las siguientes alternativas: a) traslado a una barranca a 2 Km de la colonia, b) remoción a un terreno vecino y confinación de nuevo, previa impermeabilización del suelo con un capa de arcilla, y recubrimiento con arcilla y asfalto, c) confinamiento "in situ" con muros de concreto e impermeabilización superior con arcilla y pavimento, d) reutilización industrial.

Después de estudiar el problema, la Subsecretaría del Mejoramiento del Ambiente (SMA), optó por la solución de confinamiento "in situ" en un "Cementerio industrial", aunque transcurrieron casi 3 años (hasta mayo de 1983) para realizar los tramites y la construcción de éste.

El "Cementerio Industrial" de Cronatos, fue construido a un lado de la ex-planta, con un costo de mas de 39 millones de pesos, y consiste de lo siguiente:

-Cajón con paredes de concreto reforzado de 25 cm. de espesor, altura de 3.5 m. y refuerzo de varilla de 3/8". Costo = 14 millones (por la SMA).

-El material residual, mezclado en ciertas partes con material de aportación (suelo de la región, basura y cascajo), yace directamente sobre el suelo natural (extendido y nivelado), con cunas de tepetate entre los muros y el material residual. El material fue compactado en capas de 20 cm. (con la formación continua de baches). En la parte superior se colocó una base de 20 cm. de tepetate al 90% Proctor, se imprimió de asfalto FM-1 a 1.5 L/m² y un tendido de carpeta de concreto asfáltico de aproximadamente 60 m. Costo 19.55 millones por obras (por SDUOP) + 6.194 millones por suministro de mezcla asfáltica y de impermeabilizante.

Durante la construcción del cementerio se observaron bufamientos, baches y

I - Antecedentes

4

afloramientos del material de desecho, corriéndose sobre la marcha; sin embargo en la actualidad siguen presentándose y los trabajos de mantenimiento son constantes (37, 80).

El material del cementerio se extendió en dos partes de diferente altura. La más alta, pero de menor extensión, que ya servía como depósito de los residuos durante el funcionamiento de la planta, consiste de residuos amarillos cristalinos, que parecen no haberse mezclado con otros materiales; mientras que las más baja, ofrece un aspecto de drava o suelo que, si no fuera por los afloramientos amarillos durante los hundimientos, no se adivinaría su contenido de cromo.

Los problemas de contaminación, sin embargo, no se resolvieron, debido a que empezaron a aparecer, en los alrededores de la planta, pozos de agua potable contaminados con cromo, el cual imparte al agua una coloración amarillenta. Muchos residuos, además, quedaron dispersos en la zona y no se incorporaron al cementerio.

Por lo tanto, y con el objeto de evaluar la magnitud y extensión del problema, la Dirección General de Residuos Sólidos de la SEDUE solicitó, en 1984, a la UNAM, por medio del Instituto de Geografía y de la Facultad de Química, la realización de un proyecto de evaluación con el fin de proponer soluciones concretas al problema de la contaminación por cromo en la zona (37).

El proyecto con la UNAM se planteó de manera interdisciplinaria y consta de los siguientes objetivos generales:

-Evaluación de la extensión y magnitud de la contaminación por cromatos en la zona,

-caracterización de los residuos confinados en el cementerio industrial, y

-proposición de soluciones viables al problema.

I-Antecedentes 5

El presente trabajo comprende el estudio de los métodos químicos y su aplicación en el análisis de residuos sólidos industriales. Específicamente se realizaron las siguientes actividades:

a) Se seleccionaron los métodos analíticos para la determinación de cromo en aguas, suelos y residuos sólidos, y se estudió su precisión, límites de detección e interferencias, para determinar las condiciones y limitaciones en su aplicación.

Las conclusiones obtenidas en esta etapa se utilizaron para llevar a cabo el análisis de cromo en suelos y aguas de la región, de acuerdo al primer objetivo general del proyecto. El estudio se describe en la referencia (38) y los resultados de estos análisis, y las conclusiones obtenidas, se muestran en el anéndice.

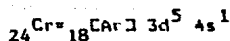
b) Se caracterizaron muestras de los residuos sólidos del cementerio, utilizando las técnicas propuestas.

c) Se propusieron los estudios subsiguientes para concluir la investigación y se dieron alternativas de solución, con base en la composición del material.

I.2 GENERALIDADES DEL CROMO

I.2.1 Propiedades Químicas y Físicas

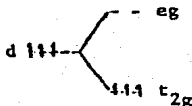
El cromo es un metal de la primera serie de transición, perteneciente a la familia VI; presenta, por lo tanto, incompleta su capa 3d. Su configuración electrónica es



Aunque puede presentar todos los estados de oxidación teóricamente posibles, del 0 al VI, los más comunes son el 0, III y VI; siendo el I, IV y V sólo intermediarios transitorios en solución acuosa y el II un agente muy reductor y, por lo tanto, muy inestable en solución acuosa.

Las energías de las transiciones electrónicas del cromo se encuentran en la región visible del espectro y de ahí la gran variedad de colores en sus diferentes estados de oxidación y el origen de su nombre, que en griego significa color.

El estado III es el más estable e importante(21), su estabilidad la explica la teoría del campo cristalino pues en los complejos octaédricos los 3 electrones quedan en cada uno de los niveles t_{2g} :



Esto le confiere una estabilidad del tipo de los niveles semicompletos ($n=3$ por ejemplo) como es el caso del ion estable y casi inerte de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ que se forma en solución acuosa. Al añadir álcali a soluciones acuosas de $\text{Cr}(\text{III})$ precipita el óxido hidratado $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, verde, que se confunde con $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

pesar de su contenido variable de agua. El exceso de base provoca la redisolución del Cr(III) y formación de cromitos: Cr(OH)_6^{3-} . El Cr(III) forma una gran cantidad de complejos coordinados, generalmente con número de coordinación 6.

El otro estado de oxidación importante es el VI, en donde el Cr pierde todos sus electrones de valencia y por lo que es un fuerte agente oxidante y menos estable que el anterior. Todos sus compuestos contienen oxígeno (salvo por ejemplo el CrF_6).

En soluciones acuosas alcalinas se encuentra como ion cromato CrO_4^{2-} , de estructura tetraédrica y color amarillo; el cromato es insoluble únicamente con contraiones Ba(II) , Pb(II) y Ag(I) . A pH ligeramente menor al neutro empiezan a formarse las especies HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de color naranja, dependiendo de la concentración, y finalmente a valores de pH muy ácidos aparece el H_2CrO_4 (25).

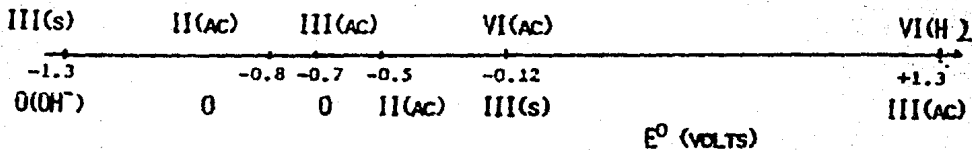
Los cromatos de bases fuertes se parecen mucho a los sulfatos, mientras que los de bases débiles son menos solubles y presentan colores más tenues, por lo que se asemejan más a los molibdatos.

El Cr(VI) no da la extensa y compleja serie de poliácidos y aniones que dan los óxidos de V(V) , Mo(VI) y W(VI) quizá debido a su menor tamaño.

Los potenciales normales de reducción, aproximados, de las especies importantes del cromo son (24, 25, 45, 52):

Especies	$E^0(V)$	Reacción
Cr(III)/Cr(0)	-1.3	$\text{Cr(OH)}_3 + 3e \rightarrow \text{Cr(c)} + 3\text{OH}^-$
Cr(II)/Cr(0)	-0.8	$\text{Cr}^{2+}(\text{ac}) + 2e \rightarrow \text{Cr(c)}$
Cr(III)/Cr(0)	-0.7	$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3e \rightarrow \text{Cr(c)}$
Cr(III)/Cr(II)	-0.5	$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{ac})$

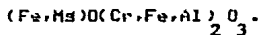
CrVI/CrIII	-0.12	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$
CrVI/CrIII	1.29	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^+(\text{ac}) + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$
CrVI/CrIII	1.31	$\text{HCrO}_4^- (\text{ac}) + 7\text{H}^+(\text{ac}) + 3e \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$



Los potenciales del Cr(III) muestran su estabilidad termodinámica, mientras que el Cr(VI) es un agente fuertemente oxidante. Sin embargo, el Cr(VI) (HCrO_4^- o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) necesita de medio ácido para reducirse a Cr(III), disminuyendo considerablemente su potencial en medio neutro o alcalino (CrO_4^{2-}), y volviéndose por lo tanto muy difícil la reducción en estas condiciones.

I.2.2 Estado Natural

El cromo ocupa el vigésimo primer lugar de abundancia relativa en la corteza terrestre; su mineral más importante es la cronita, que es una espínela que contiene Cr(III) en los huecos octaédricos, y Fe(II) en los tetraédricos. La fórmula ideal de la cronita es $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, pero la relación Fe/Cr es muy variable debido a que el Fe puede estar sustituido por magnesio y el Cr por hierro (III) o aluminio; su fórmula general es entonces:



Los 3 tipos de minerales de cronita son: metalúrgica, con alto contenido de cromo; aurífera, alta en hierro; y refractaria, abundante en aluminio(45).

Los depósitos de cromo proceden de rocas ultrabásicas, básicas y de los productos de su metamorfismo, como es el caso de la serpentinita. Las rocas, a su vez, provienen de los primeros componentes solidificados del magma fundido.

y el cromo se incorpora por sustituciones isonórficas del hierro y el magnesio, lo que explica que los depósitos de Cr se encuentren donde hay minerales ferromagnesianos, como la olivina y el piroxeno(8, 45).

Los compuestos de Cr(VI) son mucho más raros y menos abundantes, sin embargo, el cromo fue descubierto, en 1798 por Vauquelin, a partir de un mineral de Cr(VI), la crocoíta: PbCrO_4 .

Entre las aplicaciones del cromo, la más importante es su uso en aleaciones, sobre todo en los aceros cromados. Los países con mayores yacimientos de cromita son, en orden decreciente: la U.R.S.S., la República de Sudáfrica, Turquía, Albania, Rodesia y Filipinas. La utilización industrial de la cromita se resume en la figura I.1. Obsérvese que los productos principales son los cromatos y dicromatos, ferrocromo, alambre de cromo, óxido crómico y cromo metálico, aunque muy poca cromita se procesa hasta cromo dúctil, debido a que todos los intermediarios tienen múltiples aplicaciones. La distribución de los usos de los compuestos del cromo es la siguiente(45):

Acabado metálico y control de corrosión	37%
Pigmentos y productos afines	26%
Curtido de pieles y textiles	20%
Preservación de madera	5%
Otros usos	12%

Los niveles naturales de cromo en el ambiente se muestran en la tabla I.1. Los valores permisibles en agua y atmósfera son mayores a los niveles naturales. En suelos no hay regulación de concentraciones máximas de cromo debido a que éste puede estar insoluble en grandes cantidades y no disponibilizarse a las plantas; se ha encontrado que se puede hacer disponible entre 0.1-1% del cromo total, como niveles máximos en suelos de condiciones similares a los de la zona

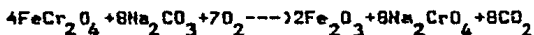
en estudio(8).

I.2.3 Producción de Cromatos(45)

Los cromatos y dicromatos se obtienen a partir de la cronita, primero los de sodio y a partir de éstos, los de potasio, de amonio y el ácido crómico (CrO_3). Los vasos se muestran en la figura 1.6.

La cronita se tritura, seca y muele hasta pasar un tamiz de $74 \mu\text{m}$ (200mesh). Se mezcla con Na_2CO_3 y, si es necesario, con cal y los lixiviados del calcinado anterior (hasta 57 partes de cal y hasta 300 partes del residuo lixiviado, por 100 partes de mineral).

La mezcla se calcina en un horno mecánico, generalmente rotatorio y con atmósfera oxidante. La reacción para una cronita teórica se representaría por:



La temperatura más alta del horno se controla entre 1,100 y 1,500 °C, durante alrededor de 4 horas. Las funciones de la cal son dos:

(a) Aumenta la velocidad de calcinación.

(b) Convierte la alúmina y sílica (óxidos de aluminio y silicio), presentes en el mineral, en aluminatos y silicatos insolubles.

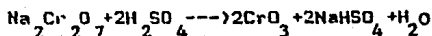
El mineral ya calcinado (que contiene al cromo oxidado y soluble) se pasa a un enfriador y después a los filtros, donde se bombea líquido sobre la carga y se recolecta el lixiviado. Si se usó cal, las soluciones percoladas no requieren procesamiento adicional, sin embargo los compuestos hidráulicos de calcio y los cromatos de calcio en varios estados de oxidación hacen que el proceso de lixiviación se vuelva muy lento. Si no se usó cal, los lixiviados poseen como impurezas aluminatos, silicatos y vanadatos de sodio.

Todos los escapes al ambiente deben estar protegidos con tranças, campanas y precipitadores electrostáticos; los residuos de lixiviación deben, a su vez, secarse, molerse y reciclarse. Para aumentar la capacidad de los hornos se hacen pelotillas, "pellets" de la cromita, pasándose por un proceso de preoxidación antes de la calcinación, y de la mezcla con que se alimentan los hornos. Con esto se logra que aumente la fracción de Na_2CO_3 permisible en la mezcla y también la velocidad efectiva de oxidación.

Las soluciones de cromato con alto contenido en aluminato de sodio se pasan por tanques hidrolizantes provistos de filtros donde queda la gibbsita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precipitada, para lo cual se requiere mantener un pH menos básico (pH=9).

El cromato neutralizado que sale de estos filtros puede venderse como tal o evaporarse a sequedad, o cristalizarse, para dar cromato de sodio grado técnico o tetrahidratado. Éste puede transformarse en dicromato por tratamiento continuo con H_2SO_4 , evaporación, precipitación del sulfato de sodio y cristalización final del dicromato de sodio. El dicromato puede recrystalizarse para purificarlo y a partir de éste obtener, por adición de NaOH , cromato de sodio de alta pureza.

Dado que los dicromatos de potasio y anonio son menos solubles que el de sodio, éste último sirve para obtener los primeros por precipitación (cristalización) selectiva con KCl y NH_4Cl . Nuevamente los cromatos se obtienen por tratamiento de los dicromatos con KOH o NH_4OH , respectivamente. El ácido crómico se obtiene por tratamiento del dicromato de sodio con ácido sulfúrico concentrado según la reacción representada por:



I.2.4 Comportamiento en Suelos

El suelo es un material sumamente complejo en el que coexisten los 3 estados de la materia, sólido, líquido y gaseoso, en un equilibrio dinámico que permite que se encuentren disponibles, en concentraciones adecuadas, los elementos esenciales para la vida; los niveles de estos elementos están relacionados principalmente con la composición de la roca madre y su disponibilidad está controlada por factores fisicoquímicos, como el pH y los potenciales óxido-reductores(17), de tal manera que los componentes de la solución del suelo pueden intercambiarse y adsorberse con los materiales sólidos del suelo, v.g., las arcillas, precipitarse como minerales y/o retenerse por la materia orgánica (formando quelatos) o pasar a microorganismos y plantas(53).

El cromo se encuentra en los suelos como Cr(III) en forma de óxido hidratado, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que muchos autores lo representan como $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Los minerales de Cr(VI) son muy raros(45). Este óxido es un compuesto bastante insoluble; si utilizamos el valor de la constante del producto de solubilidad para el equilibrio de disolución del hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

$$K = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-30} \text{ (24, 25)}$$

Se observa que se necesita un pH teórico por debajo de 4.7 para solubilizar 300 ppm ($5.77 \times 10^{-3} \text{M}$, ver tabla I.1) de Cr(III) como óxido crómico; Bartlett(13a) encuentra un pH experimental de 5.5.

Se puede esquematizar el equilibrio que sufre el Cr(III) natural en los suelos como se muestra en la figura I.2. Los pasos en el equilibrio se describen de la siguiente manera:

(a) Suelos con pH mayores de 5 (la mayoría de los suelos) tendrán únicamente óxido de cromo hidratado y precipitado. En suelos muy ácidos, pH < 5, condición

difícil en la naturaleza, estará disuelto formando cromo (III) hexaacu.

(b) La presencia de materia orgánica en los suelos lo hace susceptible de formar quelatos y complejos de coordinación muy estables (como con oxalato(45) o citrato(13a). y ácidos fúlvicos), que pueden ser solubles o insolubles.

(c) El Cr(III) se adsorbe en suelos muy arcillosos, ocupando posiciones de intercambio catiónico (13a).

(d) La presencia de sustancias oxidantes puede llevar a cabo la oxidación de Cr(III) a (VI), aunque esto es muy inusual pues sólo se lleva a cabo por la acción de agentes oxidantes, como Mn(IV), y en suelos básicos o neutros, en los cuales el Cr(III) está en forma de óxido hidratado insoluble(12).

Con base en el Principio de Le Chatelier, debe hacerse notar que cuando un equilibrio, o todos (b, c, d), están desplazados hacia el Cr adsorbido, quelatado u oxidado, según corresponda, esto hará que el óxido crómico se disuelva a valores de pH mayores. Por ejemplo, si existen muchas especies orgánicas que sean capaces de quelatar al Cr(III), los equilibrios (a) y (b) se verán favorecidos hacia la derecha y hacia abajo, aunque se encuentre a un pH arriba de 5(43a, 45).

Cuando se adiciona cromo (III) soluble a los suelos (como en el caso de los desechos del curtimiento de pieles), y éstos son ácidos y ricos en materia orgánica, puede aumentar la concentración de cromo disponible a niveles peligrosos. Sin embargo, en suelos neutros o básicos, esta especie tiende a acumularse en formas no solubles.

El diagrama de equilibrio se vuelve muy diferente cuando se agrega Cr(VI) al suelo, el cual es generalmente muy soluble, ya que las únicas especies insolubles son los cromatos de plomo (II), bario (II) y plata (I), que no se encuentran normalmente en los suelos.

Como el Cr(VI) es muy oxidante, tenderá a reaccionar con cualquier material que le pueda donar electrones, como la materia orgánica o el Fe(II). La figura 1.3

muestra los equilibrios del Cr(VI) adsorbido al suelo:

(a) Los valores de pH necesarios para que el Cr(VI) se reduzca a Cr(III) son muy ácidos (generalmente menores de 3), en los cuales la especie predominante ya no es CrO_4^{2-} sino HCrO_4^- , a mayor concentración, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Esta condición es mucho muy difícil que se presente en los suelos; sin embargo, Bartlett y Kimble (13b) encontraron que en suelos ricos en materia orgánica, la reducción se lleva a cabo cuantitativamente en condiciones de neutralidad, quizás debido a los ácidos húmicos y fúlvicos presentes en la materia orgánica vegetal, pues no obtuvieron los mismos resultados cuando utilizaron estiércol de diversos animales.

(b) En suelos muy ácidos el Cr(III), producto de la reducción, es el ion hexacaquo, y se siguen los pasos de la figura 1-2. Asimismo, en suelos neutros o ligeramente ácidos, el Cr(III) precipita como óxido hidratado.

En suelos básicos, ricos en carbonatos y con bajo contenido de humus, el CrO_4^{2-} permanece soluble y:

(c) Puede unirse a la materia orgánica sin oxidarla, pero no hay información sobre este tipo de compuestos (43a), o

(d) Al haber carbonatos y material amorfo (fondo de lasas, etc.) puede unirse a éstos dificultándose su reducción y disminuyendo su solubilidad. El fenómeno de unión al material amorfo aún no está dilucidado, pero parece ser un caso análogo al de molibdatos y fosfatos, en el que estos compuestos tetraédricos, por su parecido estructural con las unidades de silicio y aluminio, se polimerizan y forman fuertes enlaces con los oxígenos y oxhidrilos (31). La otra posibilidad es que el cromato quede retenido en posiciones de intercambio aniónicas y las interacciones sean de carácter polar (13b, 43b).

(e) Puede precipitarse en presencia de los iones $\text{As}(\text{I})$, $\text{Pb}(\text{II})$ o $\text{Ba}(\text{II})$, formando cromatos insolubles; sin embargo, como ya se vio, esto resulta sumamente improbable.

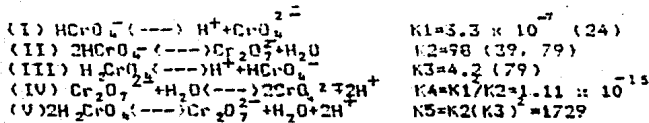
Por lo tanto, el Cr(VI), a diferencia del Cr(III), es más susceptible de permanecer disponible en concentraciones mayores a las naturales.

I.2.5 Comportamiento en Agua

Al igual que en suelos, las condiciones de pH y óxido reductoras van a determinar las especies de cromo presentes en las aguas y el estado en que se encuentren. Se puede plantear el diagrama de equilibrio mostrado en la figura

I.4; las especies predominantes, nuevamente, son las de Cr(III) y Cr(VI) y sus condiciones de estabilidad son las siguientes:

(a) El Cr(VI) puede existir en agua formando diferentes especies dependiendo del pH y su concentración. Se tienen los siguientes equilibrios y constantes a 25 °C y fuerza iónica $\mu=1.0$:



Se puede trazar el diagrama de predominio de especies de pH vs. los [Cr(VI)] (ver Fig. I.5) señalando las líneas donde hay concentraciones iguales de:

I: $[\text{HCrO}_4^-] = [\text{CrO}_4^{2-}]$: de (I) se ve que no depende de la concentración de Cr(VI) sino únicamente del pH. La igualdad se alcanza a pH de 6.48. Por debajo de éste predomina HCrO_4^- y arriba predomina CrO_4^{2-} .

II: $[\text{HCrO}_4^-] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$: de (II) se observa que el equilibrio no depende del pH, únicamente de [Cr(VI)]. La igualdad se alcanza cuando [Cr(VI)] = 1/98 M o los [Cr(VI)] = -1.99. A valores mayores predomina $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y a menores predomina HCrO_4^- .

III: $[\text{H}_2\text{CrO}_4] = [\text{HCrO}_4^-]$: que tampoco depende de la concentración de cromo. La igualdad se alcanza a pH de -0.62, por lo que en el rango normal de pH, arriba de 0, predomina HCrO_4^- hasta 6.48.

IV: $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}]$. Se obtiene la ecuación: los [Cr(VI)] = -14.95 + 2pH, que indica que el predominio de CrO_4^{2-} se incrementa a valores de pH mayores.

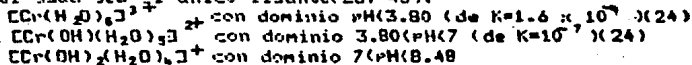
V: $[\text{H}_2\text{CrO}_4] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$. Se obtiene la ecuación: los [Cr(VI)] = -3.24 - 2pH, que muestra que el predominio de H_2CrO_4 va aumentando al disminuir el pH.

La figura I.5 nos muestra que a valores de pH cercanos a la neutralidad y a bajas concentraciones de Cr(VI) las especies predominantes son CrO_4^{2-} y HCrO_4^- .

Además de las especies anteriores debe tomarse en cuenta que en presencia de ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfórico, se pueden formar las especies CrO_2Cl_2 , CrSO_7 , H_2CrPO_7 , respectivamente, cuyas constantes de formación son relativamente pequeñas (39).

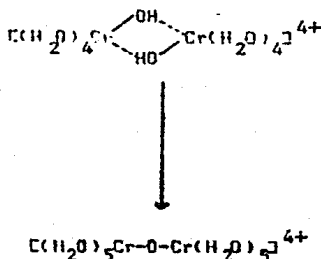
(b) Al entrar en contacto con los sedimentos de las aguas, el Cr(VI) puede adsorberse en las condiciones ya vistas en comportamiento en suelos (d).

(c) El Cr(III) disuelto puede existir en las siguientes especies, siempre que el agua sea el único ligante (25, 45):

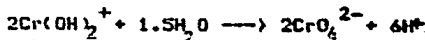


CrO_2^- con dominio PH08.48.

Sin embargo, prácticamente sólo se encuentra Cr(III) soluble en cantidad considerable por debajo de pH 5 (ver comportamiento en suelos), por lo que las únicas especies realmente importantes son las 2 primeras; la segunda especie puede polimerizarse formando puentes hidroxilo y oxo(45):



Por otro lado, la reacción de oxidación del Cr(III) a (VI) en el intervalo de pH de 6.5 a 8.5 en agua es:



cuya constante condicional a pH 7 y presión de oxígeno de 0.21 atm es $K=7 \times 10^{15}$ (74), lo que indica que, termodinámicamente, la especie favorecida será Cr(VI). Sin embargo, el Cr(III) puede formar una multitud de complejos con materia orgánica (quelatos), como ya se vio, y mantenerse en solución aún en condiciones de basicidad(45) o formar compuestos cinéticamente estables. Pueden también existir sustancias fuertemente reductoras, como H_2S y Fe(II) que lo mantengan en estado reducido(74).

(d)El Cr(III), además de precipitarse desde valores de pH ligeramente ácidos, tiene gran capacidad de adsorberse a materiales sólidos(74, 76) como arcillas, ocupando posiciones de intercambio catiónico(4a), y por lo tanto depositándose en los sedimentos. Puede precipitarse también al formar compuestos de coordinación insolubles(45).

Resumiendo, la existencia de Cr(III) en solución, está favorecida únicamente por condiciones ácidas y existencia de sustancias reductoras o, a valores de pH mayores, formando quelatos termodinámicamente estables o compuestos cinéticamente estables; ambas condiciones en ausencia de sólidos arcillosos o a altas concentraciones. El Cr(VI), por su lado, asegura su existencia en forma soluble, sobre todo en condiciones cercanas a la neutralidad desde ambos

sentidos.

1.2.6 Efectos Sobre los Seres Vivos(84)

El cromo es un oligoelemento esencial en los seres vivos, aunque en los vegetales los resultados no han sido contundentes(34). En el hombre es necesario para la función normal del metabolismo de la glucosa. Las concentraciones normales de cromo total en éstos son, en ppm:

Hombre	sangre	0.05-0.16
	orina	3.5
	velo	0.2-2.81

Mamíferos (bazo de rata) 0.05-0.65

Vesetales 0.01-1

(alimentos vesetales) 0.05-0.1

La toxicidad del cromo depende, en general, de la especie: el Cr(VI) tiende a oxidar la materia orgánica con dobles y triples enlaces o con grupos funcionales oxidables, v.g. alcoholes y aldehídos, y así reducirse a Cr(III). El Cr(III) soluble, por su capacidad complejante, entra en todos los posibles centros de complejos de coordinación, dañando a nivel del funcionamiento metabólico. Esto no invalida que también el Cr(VI), en condiciones no favorables para su reducción, dañe a las biomoléculas. Los mecanismos de toxicidad son, en general, iguales en todos los seres vivos. Se pueden explicar por bloqueos del grupo funcional esencial en la biomolécula, desplazamientos del ion metálico esencial de la biomolécula y modificación de la conformación activa de la biomolécula(38).

El cromo en pequeñas concentraciones parece ser beneficioso en plantas. A altas concentraciones inhibe su desarrollo en general.

Los iones cromo viajan hacia la planta preferentemente mediante fenómenos de conversión, a diferencia de los elementos esenciales, que lo hacen principalmente por difusión, por lo tanto, su transporte está relacionado con el gradiente gravitacional, la absorción del agua por la planta, cambios de temperatura y los gradientes osmótico y eléctrico. En suelos arenosos los iones se mueven fácilmente, mientras que en suelos arcillosos, menos permeables, su transporte se dificulta. La intercepción directa de las raíces con los iones contaminantes se convierte en el factor determinante.(53).

El cromo tiende a retenerse en las raíces, el Cr(VI) se reduce en la interfase de la raíz; una menor cantidad entra a la planta y muy poco llega hasta las hojas. Cuando la contaminación es atmosférica, se producen absorciones foliares directas(54).

También las bacterias son dañadas por el cromo interfiriendo en los procesos bioquímicos de la nitrificación y el tratamiento biológico de las aguas residuales(69). Las bacterias gramnegativas del suelo se afectan más que las positivas.

En mamíferos, una dieta insuficiente en cromo modifica la tolerancia a la glucosa, produciendo un síndrome parecido a la diabetes, pues está relacionado con la potencialización de la insulina; retarda el crecimiento y reduce las reservas de glucógeno; aumenta la frecuencia de lesiones aórticas; dilata los vasos y provoca opacidad en la cornea de los ojos. Altera también la utilización de los aminoácidos en la síntesis de proteínas.

El cromo se acumula en hazo, riñón, corazón, hígado, cerebro y músculo, y en exceso produce complicaciones de todo tipo, causa trastornos sobre la piel, aparato respiratorio y aparato digestivo dependiendo del medio y lugar de contacto e introducción al organismo. El cromo además pasa de la madre al feto

a través de la Placenta. Parece ser que el Cr(VI) es más tóxico que el Cr(III). La dosis letal para la mayoría de los mamíferos es de 1-5 mg/Kg. Las afecciones se pueden resumir de la siguiente manera:

Sobre piel: el Cr(VI) la oxida y se fija luego como Cr(III), por el cual es más afín, por ello causa desde irritaciones y dermatitis, hasta úlceras e inflamación de manos, brazos y a veces pies; a altas concentraciones también afecta la cara y espalda. El Cr también produce sensibilización a la exposición de luz inhibiendo la adaptación a la oscuridad.

En aparato respiratorio: las partículas en aire mayores de 1μ m se retienen en las regiones nasales, faríngeas y bronquiales y por acción ciliar llegan al estómago, donde se ha detectado un 5-15% de absorción de metales pesados. Las partículas de 1μ m o menores llegan a las regiones alveolares de los pulmones, donde existe un 50-80% de absorción. Concentraciones mayores de $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ de cromo inhalado (límite permisible, ver tabla I.1) provocan desde perforaciones del tabique nasal y ulceraciones hasta cáncer pulmonar, pasando por catarros, faringitis y bronquitis crónicas.

En aparato digestivo: las intoxicaciones son más dolorosas y provocan desde vómitos y diarrea, hasta úlceras y daño a hígado, bazo y riñones, pudiendo producir cáncer. El Cr puede absorberse hasta el torrente sanguíneo y difundirse por todo el cuerpo (sobre todo el Cr(VI), que es soluble al pH fisiológico) afectando al sistema nervioso.

Los tratamientos por envenenamientos con cromo incluyen agentes reductores y quelantes como: ácido ascórbico, bisulfito y pirosulfito de sodio, EDTA, dimercaptopropano sulfonato de sodio, ácido tartárico, glucosa y fluorocarburos tensoactivos.

I.2.7 Efectos en Materiales de Construcción*

El cemento tipo Portland es susceptible de ataque por cromo, ya que en el proceso de hidratación de dos de sus compuestos principales, se genera hidróxido de calcio, el cual no interviene en la resistencia mecánica y es fácilmente lixiviable por movimientos de humedad dentro de la microestructura del concreto. El proceso de lixiviación disminuye la alcalinidad y el pH disminuye de 13 hasta 5.5. Con estos cambios, la capacidad oxidante del cromo aumenta y el ataque al material se vuelve más severo.

*Material elaborado por el Dr. Enrique Erazo del Instituto de Ingeniería, UNAM.

Adicionalmente y como consecuencia de los cambios ya indicados, se disminuye la protección a la corrosión que ofrecía el medio al acero de refuerzo. Éste, al oxidarse, genera expansiones que aceleran el proceso de destrucción de los cementos(15, 22).

CAPITULO II METODOS PARA DETERMINAR CROMO

II.1 ERRORES EN EL ANALISIS

El análisis de cromo está sujeto a errores en los 3 pasos principales de un análisis(54):

(a) Muestreo y almacenaje de muestras

-Es difícil obtener muestras ambientales significativas, sobre todo en aire y aguas, debido a la capacidad del cromo de existir en varios estados de oxidación (III y VI) y en diferentes compuestos, iónicos o no y solubles o insolubles (ver capítulo I.2).

-Muchos equipos de muestreo y guardado contienen cromo en cantidades apreciables, como los fabricados de acero inoxidable, los materiales filtrantes (como Millipore y Delbas) y el material de vidrio lavado con ácido crómico; el mismo aire urbano contiene partículas de polvo con cromo y muchos ácidos (HNO_3 , H_2SO_4) lo contienen del orden de 10^{-3} ppm.

-Asimismo, el cromo (sobre todo el Cr(III)) puede perderse al adsorberse en las paredes de sus contenedores, como polietileno y vidrio. Shendrikar y

West(76) encuentran que el HNO_3 a pH 3.1 en aguas disminuye considerablemente esta adsorción, pero Rodier(64) sugiere acidificar las muestras hasta 0.03M de HNO_3 (pH=1.5), aunque la AFHA et al(4) recomienda un pH por debajo de 2.

(b) Pretratamiento de las muestras

Cuando se requiere de un pretratamiento (por ejemplo para eliminar la materia orgánica, por interferir con el análisis, al reducir al cromo) se puede perder cromo en cantidad considerable; cuando se calienta a 450 °C en seco, se volatiliza el cromo unido a la materia orgánica; en líquido se puede formar el cloruro de cromilo, CrO_2Cl_2 , si encontrarse el cromo en presencia de cloruros (en medio ácido), el cual es un compuesto muy volátil (p. eb.= 117 °C). Adicionalmente, algunas técnicas de preconcentrado pueden no recuperar al cromo cuantitativamente.

(c) Determinación Analítica

La mayoría de los errores en el análisis de cromo provienen de interferencias de matriz, que se pueden minimizar usando métodos con adiciones estándar, o químicas, para lo cual es necesario separar las especies interferentes o usar un agente que las enmascare.

II.2 SELECCION Y DESCRIPCION DE LAS TECNICAS ANALITICAS

La tabla II.1 muestra las técnicas analíticas de cromo y sus principales características. Sobresalen como métodos bajos en costo, de alta precisión y bajo límite de detección, los catalíticos, colorimétricos, electroquímicos y de absorción atómica. De estos 4 métodos se distingue el último de los demás por requerir muy poca preparación de muestra y tener un efecto notado de matriz.

Además del método de absorción atómica, la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos)(6) seleccionó el método espectrofotométrico (colorimétrico) con 1,5-difenil-carbazida para analizar cromo, como método estándar; este método es, además, junto con el de absorción atómica, sumerido y muy utilizado por una gran cantidad de autores e investigadores (3, 4, 6, 7, 18, 19, 20, 23, 26, 30, 33, 44, 64, 72, 75, 78, 85, y muchos otros) para determinaciones de cromo en todo tipo de muestras.

Por lo tanto se seleccionó el método de absorción atómica para el análisis de muestras con matriz compleja y el colorimétrico con 1,5-difenilcarbazida para el análisis de aguas sin interferencias; ambos métodos, recomendados por la APHA et al.(4) y la E.P.A.(6) poseen las siguientes ventajas, además de las ya enumeradas: son bajos en costos y fáciles de operar para un gran número de muestras, son de alta precisión y gran exactitud y poseen límites de detección lo suficientemente bajos para detectar los niveles señalados como límites permisibles (ver tabla I.1). Los fundamentos y procedimientos para ambos métodos se exponen a continuación:

II.2.1 Método de Absorción Atómica(4, 58, 62, 83).

Los principios de este método son iguales para todos los elementos; se basa en la medición de la absorbancia de los átomos en estado baseo de un elemento a

una longitud de onda específica, la cual sigue la ley de Beer en un intervalo de concentraciones, también específico para cada elemento, llamado intervalo lineal.

Esta absorbancia es el resultado de transiciones electrónicas en los átomos baseos no ionizados. Las energías son diferentes a las que requieren los mismos átomos cuando se encuentran ionizados, formando compuestos o hidratados en solución, como es el caso en la espectrofotometría. Lo interesante del método resulta en que al atomizar el elemento de interés, lo cual se logra generalmente por medio de una flama a alta temperatura (con aire/acetileno, H_2 /acetileno u otros), en un horno de grafito, en un generador de hidruros o en una cámara de vapor, los efectos del medio en el que se encuentra dicho elemento, la matriz, se aminoran, dado que las interacciones químicas se dificultan, de tal manera que sólo matrices muy complejas o con interferencias químicas muy fuertes provocan problemas en la determinación.

La preparación de la muestra es, por lo tanto, sencilla y sólo se necesita, en el caso de absorción por flama, tener al elemento por analizar en solución (no necesariamente acuosa), de ahí su éxito para el análisis de rutina. Al leer las absorbancias de las muestras, es necesario ajustar el aparato a las condiciones óptimas de recepción del haz luminoso, por medio de la calibración con un patrón conocido; esto se logra ajustando tipo y posición de flama, flujo de combustible/oxidante, alineación de la lámpara de cátodo hueco que emite la longitud de onda deseada, etc.

En la mayoría de los espectrofotómetros modernos, las concentraciones de cromo de 0 a 10 ppm se miden aproximadamente a 358 nm. Los patrones utilizados deben prepararse en un medio lo más parecido al que contiene al cromo, y el blanco debe ser similar o igual al medio, ajustando con éste el cero entre cada lectura de absorbancia (los espectrofotómetros de absorción atómica son mucho

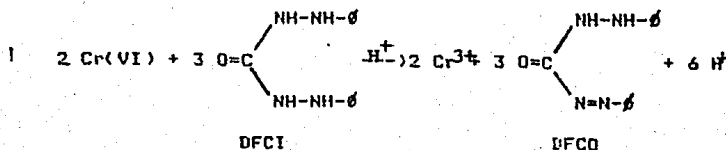
más inestables que los de U.V.-visible, lo cual es provocado por la flama y la posible ionización del elemento, además de los efectos de matriz e interferencias químicas ya mencionados).

Por el método de absorción atómica se determina el cromo total presente, independientemente del estado de oxidación, aunque, en general, se recomienda que los patrones contengan el cromo en el mismo estado que las muestras.

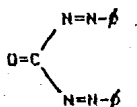
II.2.2 Método Colorimétrico(4, 33, 64, 71)

Aunque el Cr(III) en solución acuosa es un complejo colorido, los métodos colorimétricos estándares sólo determinan Cr(VI). Los cromatos y dicromatos tienen absorciones electrónicas en la región del espectro visible, por lo que son coloridos y tienen picos de absorción a 480 y 360 nm aproximadamente. Sin embargo, cuando las absorbancias de otros iones coloridos son altas a estas longitudes de onda, o cuando las concentraciones de cromo son del orden de decenas de ppm o menores, existe un reactivo bastante específico para el Cr(VI) que forma un complejo color rojo-violeta (magenta) muy intenso y que permite detectar al cromo en concentraciones por debajo del límite permisible en agua, 0.05 ppm (ver tabla 1.1).

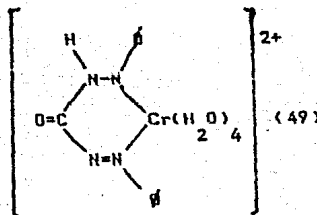
El reactivo es un lisante orgánico llamado 1,5-difenilcarbazida (DFCI). La reacción se lleva a cabo en medio ácido y va precedida de una oxidación del reactivo y reducción del cromo, cuyos productos forman el complejo colorido. La reacción propuesta es la siguiente(59, 86):



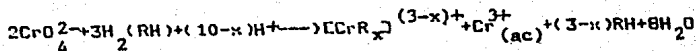
Se requiere un exceso de DFCI pues parece ser que el Cr(VI) es capaz de oxidarla hasta difenilcarbadiazona(86), cuando ésta se encuentra en bajas concentraciones:



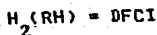
El Cr(III) y la difenilcarbazona (DFCO) recién formados producen el complejo colorido. Los autores no se han puesto de acuerdo en su estequiometría aunque coinciden que es un complejo catiónico, a continuación se describen algunos ejemplos de complejos caracterizados en diferentes medios:



Sano(73) propone que parte del cromo(III) formado no se compleja con DFCO sino que forma el ion hexaacuó, la reacción total, por lo tanto, se puede escribir:



donde



Este método permite únicamente la determinación de Cr(VI), cuando se requiere determinar el cromo total, es necesario oxidar previamente todo el Cr(III) a (VI) (esto se puede llevar a cabo con diversos oxidantes, como KMnO_4 , persulfato o hipobromito), sin embargo, el método se vuelve mas laborioso, pues hay que destruir el exceso de oxidante, que interfiere en el método al oxidar a la DFCI.

Parecería que la DFCO puede ser un buen reactivo para determinar Cr(III), sin embargo se ha observado que el Cr(III) en solución acuosa no reacciona con la DFCO pues el complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es suficientemente estable cinéticamente e inerte (ver capítulo 1.2)(49, 59, 86). La implicación de que el Cr(III), obtenido por la reducción del Cr(VI) por la DFCI, sí forme el complejo con la DFCO en solución acuosa, se basa en que la reacción de coordinación entre el Cr(III) y la DFCO ocurre inmediatamente a la reacción de óxido-reducción del complejo asociado Cr(VI)-DFCI, en el cual ocurre la transferencia de electrones(86), de tal manera que las moléculas de agua entran a competir en el complejo ya formado con la DFCI, y el complejo hexaacuo se forma en mucha menor cantidad.

II.3 DETERMINACION DE PARAMETROS ESTADISTICOS

II.3.1 Absorción Atómica

Materiales y Métodos

Reactivos: "Baker" grado analítico: $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 (65%), "Sigma" grado analítico: H_2O_2 (30%).

Estándares: Se preparó una solución patrón de 100.00 ppm de Cr(VI) disolviendo 0.23267 g de $K_2Cr_2O_7$ en agua y aforando a 1000 mL. A partir de ésta se prepararon 100 mL de los siguientes estándares: 1.00, 2.00, 5.00 y 10.00 ppm de Cr(VI), y de ésta última 0.250 y 0.500 ppm de Cr(VI); se añadió a todas 1 mL de HNO_3 , 2.2M (15 mL HNO_3 conc./100mL) antes de aforar, y 1 mL de H_2O_2 30% después del aforo, antes de aspirar en la flama.

Condiciones del espectrofotómetro de absorción atómica Varian, modelo 4440:

Longitud de onda	357.9 nm
Amplitud de la banda de paso espectral	0.2 nm
Corriente de la lámpara	7 mA
Combustible	Acetileno
Sororta	H_2O
Absorbancia óptica de 5ppm Cr	0.3

Se leyó cada estándar consecutivamente mezclando con un blanco, consistente de 0.022M HNO_3 + 1 mL H_2O_2 30% (para cada 100 mL), a cero de absorbancia entre cada lectura. De esta manera se tomaron 20 lecturas de cada patrón.

Resultados e Interpretación

La tabla II.2 muestra los resultados obtenidos y los promedios y desviaciones estándar de las 20 absorbancias de cada patrón.

Una gráfica de concentración de cromo vs. los promedios de absorbancia (Fig. II.1) muestra que hay linealidad aceptable hasta aproximadamente 2.00 ppm de Cr, es decir, que se sigue la ley de Beer, y que a partir de esta concentración la curva empieza a volverse ligeramente cóncava hacia abajo. En la misma gráfica se muestran las rectas obtenidas por ajuste de regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados tomando en cuenta todos los puntos y considerando únicamente los cinco primeros.

Es importante confirmar que se cumplen las condiciones en las que puede

aplicarse el método de los mínimos cuadrados para la regresión lineal y todo el análisis de varianza subsecuente. La primera condición requiere que las n ejecuciones del experimento con el cual se obtiene una muestra $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$, sean independientes; esto se cumple en el caso estudiado pues existe un ajuste a cero entre cada lectura de absorbancia, de tal manera que la lectura anterior inmediata de un patrón no afecta la siguiente.

La segunda condición requiere que para cada "x" fijo (la concentración en este caso), la variable aleatoria "y" (absorbancia) sea normal con media $\mu = \alpha + \beta x$, y varianza σ^2 , siendo ésta última independiente de "x" (la concentración) (35).

Se puede ver en la tabla II.2 que la media (\bar{y}) de los 20 valores de absorbancia para cada patrón, tiende a coincidir o estar cercana a la moda y a la mediana, lo cual indica un comportamiento normal; sin embargo la varianza muestral, que para los dos primeros patrones es aproximadamente constante, parece ir creciendo al aumentar la concentración del patrón, pudiendo invalidar la segunda parte de esta condición.

Debido a que este aumento puede estar dentro de los límites de una distribución aleatoria, se realizó la prueba estadística de "F" para determinar si las varianzas eran significativamente diferentes, es decir, si provenían de una misma varianza poblacional (46, 77). Se plantearon las siguientes hipótesis:

$$H_0: \sigma_1 = \sigma_2$$

$$H_1: \sigma_1 \neq \sigma_2$$

La F crítica, en tablas, para α de nivel de significación y $n_1 - 1$ y $n_2 - 1$ grados de libertad, es

$$F = 3.01$$

Se calcularon los valores de F por pares de varianzas siguiendo la siguiente fórmula:

$$F = \frac{n_1(n_2-1) s_2^2 \sigma_1^2}{n_2(n_1-1) s_1^2 \sigma_2^2}$$

debido a que $n_1 = n_2$ y por la hipótesis nula, la fórmula se convierte en

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

donde s_1 es la varianza mayor.

Cualquier valor mayor al obtenido en tablas rechaza la hipótesis nula H_0 . Se obtuvieron los siguientes resultados:

$$\sigma_{0,5} = \sigma_{0,2} = \sigma_{1,0} = \sigma_{2,0}$$

sin embargo

$$\sigma_{5,0} \neq \sigma_{0,5}$$

aunque

$$\sigma_{5,0} = \sigma_{0,2} = \sigma_{1,0} = \sigma_{2,0}$$

y

$$\sigma_{10,0} = \sigma_{2,0} = \sigma_{5,0}$$

Por consiguiente el método de los mínimos cuadrados puede usarse, satisfactoriamente, para la regresión lineal de los patrones de 0 a 2.00 ppm y, como una aproximación, en la regresión de 0 a 10.00 ppm.

El valor de ΔA en la tabla II.2 corresponde a los límites de confianza con respecto a la absorbancia de cada patrón independiente, sin tomar en cuenta la regresión lineal; se calcularon con la siguiente fórmula(14):

$$\Delta A = t_s / \sqrt{n-1}$$

donde t es el valor de las tablas de "t" de Student para 19 grados de libertad y 99% de nivel de confianza, y $n=20$.

Este valor indica cuál es la variación en la absorbancia, registrada por el aparato, para un sólo patrón.

Análisis de Varianza

La tabla II.3 muestran los análisis de varianza para las regresiones de 0-2.00,

0-5.00 y 0-10.00; sin embargo, esta vez se tomaron únicamente los promedios de las 3 primeras absorbancias, para que los resultados obtenidos se pudieran generalizar a las condiciones normales de trabajo, en las cuales la curva patrón se lee, como mínimo, por triplicado, al igual que las muestras.

Las sumas de cuadrados se calcularon con base en las siguientes fórmulas (27, 46, 51):

$$SC \text{ regresión} = b(\sum xy - n\bar{y}\bar{x})$$

$$SC \text{ total} = \sum y^2 - n(\bar{y})^2$$

$$SC \text{ error} = SC \text{ total} - SC \text{ regresión}$$

donde b es la pendiente de la recta de regresión, y

n es el número de puntos considerados en ésta.

Se observa el aumento en la suma de cuadrados al aumentar los puntos considerados en la regresión, asimismo el aumento en la varianza de y/x (σ^2), que corresponde al valor de CM error. Sin embargo, los 3 modelos de regresión muestran una buena correlación ($r > 0.97$).

Con base en el modelo planteado $A = \alpha + \beta [Cr]$, se llevó a cabo la prueba de regresión lineal:

$$H_0: \beta = 0$$

$$H_1: \beta \neq 0$$

para averiguar la independencia lineal de las variables; Se utilizó la siguiente prueba de F:

$$F = \frac{CM \text{ regresión}}{CM \text{ error}}$$

En los 3 casos se rechazó la hipótesis nula al 1% de nivel de significación, lo

cual indica que las pendientes de las rectas de regresión de 0-10.00 son significativamente diferentes de 0 y la absorbancia presenta dependencia lineal de la concentración (se cumple la ley de Beer).

Bandas de Confianza (modelo $Y = a + bX$)

El modelo de regresión tiene asociado una incertidumbre que depende tanto de la variación en la respuesta (Y) y de la correlación entre las variables (X vs. Y), como de los puntos tomados en cuenta en la regresión.

Nuevamente se determinaron las bandas de confianza para generalizar las condiciones reales de trabajo, por lo que se utilizaron, para efectuar la regresión, los promedios de los 3 primeros valores de absorbancia de la tabla II.2.

Las bandas de confianza con respecto a la absorbancia de cada patrón (ΔY), se calcularon utilizando las siguientes fórmulas (ver tabla II.4):

$$I.C. = Y_a \pm \Delta Y \quad 1$$

$$\Delta Y = t \sigma \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(X_a - \bar{X})^2}{n S_x^2} \right]^{1/2} \quad (14, 35, 46, 48) \quad 2$$

donde

X_a es la concentración del patrón

Y_a es la absorbancia de X_a calculada por la recta de regresión

t es el valor de "t" de Student de tablas para 90% de nivel de confianza y $n-2$ grados de libertad. y

$$S_x = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n}$$

Si se desean obtener las bandas de confianza con respecto a la concentración (ΔX) se debe despejar X_a de las ecuaciones 1 y 2; obteniéndose una ecuación cuadrática más complicada para la que hay que resolver los dos valores:

$$X_a = [C - B \sqrt{B^2 - 4AC}] / 2A$$

donde

$$A = nS_x^2 b^2 - t^2 \sigma^2$$

$$B = 2C(a - Y_a)bnS_x^2 + X^2 t^2 \sigma^2$$

$$C = nS_x^2 [(Y_a - a)^2 - t^2 \sigma^2 (1 + 1/n)] - t^2 \sigma^2 X^2$$

Se obtienen, así, X_{a1} y X_{a2} , siendo el primero menor que el segundo. Obsérvese en la tabla II.4 que las bandas de confianza de Y (ΔY) son siempre simétricas con respecto a Y_a , mientras que las bandas de X (X_1 y X_2) pueden no serlo con respecto a X_a (ver última parte de la tabla II.4). En los casos simétricos, se indica la incertidumbre con respecto a X_a (ΔX_a).

Se decidió que se preferiría la regresión de 0-2.00 ppm, es decir, que las muestras con concentraciones mayores se diluirían al mínimo factor para caer en este rango. Esto se basó en las siguientes evidencias:

(i) Las varianzas, como ya se vio, son iguales para las concentraciones de 0-2.00 ppm, y empiezan a diferir en 5.00 ppm, por lo que el método de los mínimos cuadrados se puede aplicar sin incurrir en errores hasta 2.00 ppm.

(ii) En las regresiones de 0-5.00 y 0-10.00 ppm las incertidumbres relativas en las concentraciones de los estándares de baja concentración, se hacen muy grandes; obsérvense los valores de X_1 y X_2 para los estándares de 0.200 y 0.500 ppm en la última parte de la tabla II.4, que llegan incluso a valores negativos; y

(iii) La mejor linealidad está de 0-2.00 ppm (Véase la figura II.1).

Las regresiones de 0-5.00 y de 0-10.00 se utilizaron únicamente en casos excepcionales y sólo para concentraciones de 2-5 y de 5-10 ppm, respectivamente; en estos casos se preparó un mayor número de estándares intermedios de tal manera que no se necesitó tomar en cuenta, para la regresión lineal, los estándares de menor concentración.

Una gráfica de la línea de regresión de 0-2.00 ppm con sus bandas de confianza se muestra en la figura II.2a. La figura II.2b señala las 3 líneas de regresión con sus bandas de confianza por segmentos, obsérvese el aumento en el ancho y disminución de pendiente graduales de éstas.

Límite de Detección

Se calculó el límite de detección como la concentración, calculada por el método de regresión, que resulta del valor de absorbancia igual al doble del ruido. Se tomó al ruido como la desviación estándar de los dos patrones de más baja concentración (tabla II.2). De esta manera se encontró, por promedio, que la mínima concentración detectable en las condiciones de trabajo fue de 0.09 ppm, valor por encima del límite permisible en aguas, 0.05 ppm (ver tabla I.1).

Obsérvese en la figura II.2a que el doble del ruido tiene una banda de confianza en los valores positivos de concentración, por lo que se puede aceptar el límite de detección calculado arriba por la regresión.

Estado de Oxidación del Cromo

Se realizó un experimento adicional para determinar si era posible detectar concentraciones de cromo sin importar su estado de oxidación y el de los estándares. Se llevó a cabo el método utilizando patrones de Cr(VI), de Cr(III) y un patrón de 1ppm Cr(VI)+1 ppm Cr(III) = 2 ppm Cr total. Los resultados se muestran en la tabla II.5.

Se puede ver que en general no afecta el estado de oxidación del cromo en los estándares, aunque, por la solubilidad de las sales y por contener las muestras por analizar, Cr(VI), se prefirió prepararlos con dicromato de sodio o de potasio.

II.3.2 Colorimetría

Materiales y Métodos

Reactivos: "Baker" grado analítico: $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 (98%), HNO_3 (65%) y acetona. "Merck" pro Analysis 1,5-difenilcarbazida (DFCI) para análisis e indicador redox (98% HPLC).

Estándares y soluciones: Cr(VI) 100.00 ppm en agua a partir de $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 10 M por dilución del concentrado (18.5 M); HNO_3 2.2 M por dilución del concentrado (14.6 M); 1,5-difenilcarbazida (DFCI) 0.5% en acetona (3, 82).

A partir de la solución de Cr(VI) de 100.00 ppm se prepararon 10.00 y 1.00 ppm. De la primera se prepararon 100 ml de 0.100, 0.150 y 0.200 ppm de Cr(VI) y, de la segunda, 100 ml de 0.0500 y 0.0100 ppm de Cr(VI), añadiendo 1 ml de HNO_3 2.2M antes del aforo.

A cada 100 ml de muestra o estándar acidificados se añadió 1 ml de H_2SO_4 10 M y 1 ml de DFCI 0.5%. se agitó y se esperaron 10 min para efectuar la lectura en el espectrofotómetro a 540 nm, debido a que la formación del complejo colorido es lenta y se alcanza por completo entre los 5 y 10 min. Se leró un blanco (con todos los reactivos menos Cr(VI)) y se ajustó a 0 cada 5 lecturas. Se leró cada patrón consecutivamente 10 veces.

Resultados e Interpretación

La tabla II.6 muestra los resultados de las absorbancias obtenidas y los promedios y desviaciones estándar para cada patrón.

Nuevamente se puede corroborar que se cumplen las condiciones para aplicar el método de los mínimos cuadrados para la regresión lineal: las lecturas no se afectan por la lectura anterior, lo cual muestra que cada par de datos concentración/absorbancia son independientes; la media, moda y mediana están muy cercanas entre sí, lo que demuestra un comportamiento normal; y por último al aplicar la prueba "F" de igualdad de varianzas se encontró que no son significativamente diferentes al 1% de nivel de significación, para todos los estándares. Sin embargo, dado que los dos últimos estándares resultaron significativamente diferentes al 5% de nivel de significación, y a que el método por absorción atómica detecta concentraciones arriba de 0.2 ppm con buena precisión, se decidió tomar el intervalo 0-0.200 ppm como el rango óptimo de operación lineal (como recomienda Rodier(64)), y no se averiguó el

comportamiento para estándares de mayor concentración.

La tabla II.7 muestra el análisis de varianza de la regresión lineal del Cr(VI) por este método. Se puede observar la excelente correlación ($r=0.99933$) de la regresión, asimismo, la prueba de "F" de dependencia lineal, muestra categóricamente que, para el modelo planteado $A = \alpha + \beta [Cr]$, la pendiente β es significativamente distinta de 0. Se cumple, entonces, la Ley de Beer.

Bandas de Confianza

La tabla II.8 muestra el cálculo de las bandas de confianza de la regresión lineal, para el método espectrofotométrico, y la figura II.3, la representa gráficamente, obsérvese que, por su alta precisión, el método espectrofotométrico es superior al de absorción atómica para la detección de bajas concentraciones de Cr.

Límite de Detección

La concentración calculada por el método de regresión, a partir de una absorbancia igual al doble de la desviación estándar de las lecturas de absorbancia de los patrones, es el límite de detección, el cual, para este método, resultó ser 0.004 ppm; sin embargo, si se observa el valor de dicha absorbancia (7×10^{-4}) en la figura II.3, se puede ver que el límite de confianza inferior cae en los valores negativos de concentración, por lo que no se le puede considerar, prácticamente, como el límite de detección.

A concentraciones mayores o iguales a 0.008 ppm, los límites de confianza empiezan a ser positivos, por lo que es posible considerar que, prácticamente, se pueden detectar concentraciones de Cr(VI) arriba de ésta.

II.3.3 Comparación de Métodos

Para determinar si los métodos seleccionados son isuales, o sea, si utilizando ambas técnicas se cuantifica la misma concentración de cromo, se analizaron los resultados obtenidos en la determinación de cromo en las muestras de agua (ver introducción (I.1) y tabla API del apéndice), eliminando las muestras que contenían hierro, debido a que este elemento es un interferente.

Se formó la muestra de datos correspondiente a las restas entre el valor obtenido por colorimetría menos el valor obtenido por absorción atómica. Las hipótesis de la prueba de significación fueron:

$$H_0: \mu = 0$$

$$H_1: \mu \neq 0$$

Como la muestra consiste de un número mayor a 30, se pudo aproximar la distribución a un comportamiento normal, y no fue necesario utilizar la prueba de t . La fórmula utilizada fue la siguiente(14):

$$Z_c = \frac{\bar{x}}{S_x / \sqrt{n}}$$

Los resultados obtenidos aceptaron la hipótesis nula al 1% de significación, pero la rechazaron al 5%. Por lo tanto, se volvió a hacer el mismo análisis, pero desechando, adicionalmente a las muestras que contenían hierro, a las que se les había determinado una concentración de cromo mayor a 5 ppm, puesto que en éstas se habían realizado diluciones muy grandes al aplicar el método colorimétrico, que podían haber aumentado el error en esta técnica. Resultó una aceptación de la hipótesis nula a ambos niveles de significación, lo que indica que los métodos son isuales, siempre que se determinen concentraciones de cromo menores de 5 ppm, por lo que, en caso de muestras con concentraciones mayores, únicamente se utilizó el método de absorción atómica.

II.4 INTERFERENCIAS GENERALES

II.4.1 En Absorción Atómica

En la determinación de cromo por espectrometría de absorción atómica por flama, existen interferencias químicas de varios elementos, cuando éstos se encuentran en concentraciones mayores que las del cromo (58, 83, 87); como es el caso del Cu, Ba, Al, Mg y Ca, los cuales provocan un aumento de la señal, probablemente al competir con el cromo en la formación de óxidos estables, de tal manera que la producción de átomos de cromo se facilita. El Na, K, Sr, Zn y Sn producen una disminución en la absorbancia del cromo, quizá debido a la formación de óxidos mixtos; y el Fe, Mn y Ni disminuyen la señal de Cr(III), pero no afectan la señal de Cr(VI) (a excepción del Fe, que provoca un ligero aumento de ésta).

La depresión de la señal de cromo (III) por el hierro (y quizá por el Mn y Ni) parece explicarse porque éste último disminuye la atomización del cromo de las partículas formadas, que consisten de átomos de cromo y hierro reducidos, y como el Fe posee un punto de ebullición mucho más alto, provoca una disminución en la velocidad de la evaporación(65). Por esto, la interferencia sólo se da cuando el Fe está en exceso, y no ocurre a la inversa, i.e., el cromo no interfiere en la determinación del hierro. El uso de cloruro de amonio elimina esta interferencia mediante un proceso de destilación similar al efecto de "destilación por acarreo" observado en espectroscopía de emisión(66).

Sin embargo, todas las interferencias antes mencionadas, se pueden eliminar, utilizando una flama más caliente que la de aire/acetileno, como es, la de óxido nitroso/acetileno.

II.4.2 En Colorimetría

En el método espectrofotométrico, a pesar de que la reacción con DFCI es casi específica para Cr(VI), existen 3 tipos de interferencias: la de iones similares al Cr(VI), como Mo(VI), W(VI) y V(V), que siguen un mecanismo de reacción con la DFCI igual al del Cr; la de cationes metálicos de Fe, Mn y Cu, que forman complejos directamente con la DFCI y DFCO; y la de sustancias muy oxidantes, como el permanganato, que provocan la oxidación de la DFCI.

Sin embargo, sólo éste último tipo de sustancias, el vanadio (V), en concentración 10 veces mayor a la de cromo, y el Fe(III), provocan interferencias importantes(4).

Estas sustancias y iones, a excepción del hierro, no están presentes, normalmente, en aguas naturales o se encuentran en concentraciones muy bajas; por lo que, únicamente, se decidió tomar en cuenta el efecto del Fe(III).

II.5 INTERFERENCIA DEL Fe(III) EN COLORIMETRÍA

El Fe(III), como ya se dijo, es un ion común en las aguas naturales y es considerado por muchos autores como un interferente en la determinación del cromo por el método colorimétrico. Sin embargo, se encuentra en la literatura evidencia de que, bajo ciertas condiciones específicas, este ion no interfiere de manera importante, y existen contradicciones con respecto a la existencia y condiciones de la interferencia. La tabla II.9 muestra las conclusiones de diferentes autores.

Debido al desacuerdo entre autores y con el objeto de determinar si el método es adecuado para cuantificar cromo en aguas profundas de la Cuenca de México(38) y aguas de desecho, se realizaron una serie de experimentos para

definir claramente si el Fe(III) interfería.

En los primeros experimentos se varió la relación Cr/Fe para varias concentraciones de cromo, dentro del rango lineal del método (ver II.3), sin embargo, no se obtuvieron resultados claros debido a que unas veces se observaba una interferencia positiva, mientras otras, a una misma relación Cr/Fe, mostraban interferencias negativas o nulas. La tabla II.10 muestra los resultados para 0.200 ppm de Cr(VI) añadido.

Por lo tanto, se realizó un estudio de las diversas variables que podrían afectar la magnitud de la interferencia: la longitud de onda de medición, la temperatura, el pH, la secuencia en la adición de reactivos, el tiempo de contacto entre Cr(VI) y Fe(III) antes del análisis y el tiempo de estabilidad del color. Para realizar los experimentos se seleccionó una relación de Fe/Cr = 80 (16/0.2).

II.5.1 Materiales y Métodos

Reactivos: "Baker" grado analítico: dicromato de potasio, ácido sulfúrico conc. (98%), ácido ortofosfórico conc. (86%), ácido nítrico conc. (65%) y acetona. Hierro metálico en polvo por reducción "Merck" (99.5%) y 1,5-difenilcarbazida para análisis e indicador redox "Merck Pro Analysis" (98% NPLC).

Equipo: espectrofotómetro Zeiss, modelo PM2K; espectrofotómetro u.v.-visible Bausch and Lomb con impresor X-Y, modelo Spectronic 2000; medidor de pH Conductronic, modelo PH20 con electrodo Sargent-Welch, modelo S-30072-151 y balanza analítica Mettler, modelo H54AR.

Soluciones y Estándares: Cr(VI) 100.00 ppm, del dicromato sólido; Fe(III) 1000 ppm, pH 0.8 en HCl de un patrón Merck Vitrisol; Fe(III) 1000.00 ppm, pH 0.8 en HNO₃, del hierro en polvo; ácido sulfúrico 3 N, del concentrado; y 1,5-difenilcarbazida (DFCI) 0.5% en acetona(3, B2).

Método General: se prepararon soluciones de Cr(VI) 0.200 ppm; el pH requerido se ajustó con H₂SO₄. Para preparar las muestras de Cr+Fe, se añadieron 1.0 mL del estándar de Fe(III) en HCl a las soluciones anteriores. En todos los casos el volumen final fue de 100 mL. Se añadieron luego 2 mL de la solución de DFCI y se mezcló. Los valores de absorbancia se midieron 10 minutos después de esta adición a una longitud de onda de 540 nm en el espectrofotómetro Zeiss.

Las soluciones preparadas y las mediciones se realizaron por triplicado. Se determinó la precisión del método para 11 patrones con una concentración de 0.200 ppm de Cr(VI) y un valor de pH de 1.2. Los límites de confianza (ver formulas en II.3) fueron ± 0.006 unidades de absorbancia (nivel de confianza de 99%).

II.5.2 Resultados y Discusión

ESPECTROS DE LAS SOLUCIONES: se corrieron los espectros de las soluciones de Cr(VI) y Fe(III), tanto separados como mezclados, después de la reacción con la DFCI, de acuerdo al método general, desde 400 hasta 600 nm, en el espectrofotómetro Bausch and Lomb, y a valores de pH de 0.9, 1.2 y 2.0, debido a que este intervalo comprende al recomendado por la mayoría de los autores (ver tabla II.9).

Todos los espectros mostraron el mismo patrón general con una longitud de onda de absorbancia máxima aproximadamente a 540 nm (Fig. II.4).

La curva cuando el Fe(III) solo se hizo reaccionar con DFCI, corresponde a la de la difenilcarbazona (DFCO)(59), producto de la oxidación de la DFCI. No se observó el hombro que corresponde a los complejos de hierro, productos de la reacción del Fe(III) con la DFCI, que debieron aparecer a 500 nm de acuerdo a Balt y Van Dalen(10). El valor de absorbancia en el máximo, para la mezcla Cr+Fe, no fue la adición de los valores de absorbancia individuales (considerando que la DFCI estaba presente en exceso para reaccionar con ambos iones) como podría esperarse.

EFFECTO DEL pH: Como muestra la figura II.4, el efecto de la presencia del Fe(III), en la absorbancia del complejo, depende del pH de la solución, este efecto se estudió en la longitud de onda de máxima absorbancia (540 nm). El pH se confirmó antes y después de la reacción. La figura II.5 muestra que el valor de absorbancia de la solución de Cr(VI) a 540 nm no cambió en un rango de pH de 0.9 a 2.0, mientras que a pH de 0.5 hubo una pérdida de sensibilidad. Sin embargo, cuando se añadió Fe(III), se observó una ligera interferencia positiva

a pH 1.2, e interferencias negativas a los pH's extremos (0.5 y 2.0), pero no hubo interferencias a valores de pH de 0.9 y 1.6.

Debido a que hay una gran cantidad de factores que influyen en estos resultados: hidrólisis del Fe(III), oxidación de la DFCI tanto por el Cr(VI) como por el Fe(III) para dar DFCO, competencia de complejación con ésta última (ver capítulo II.2) y hasta la formación de un complejo entre Fe(III) y Cr(VI) (29, 70); éstos no se pueden interpretar muy fácilmente, las interferencias negativas pueden deberse a que el Fe(III) o (II) se coordina con la DFCO y a la formación de compuestos Cr-Fe mientras que el ligero aumento de absorbancia a pH 1.2 es quizás debido a que, con base en el mecanismo de la reacción Cr-DFCI (ver capítulo II.2), el Fe(III) provee más DFCO susceptible de complejarse con el Cr(III) y por alguna razón no hay competencia (o domina el Cr) entre los iones. Sin embargo, las interferencias debidas a cualquiera de los fenómenos ya descritos y cuya elucidación requeriría de experimentos cinéticos complementarios, no son importantes, pues están cercanos al error del método.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y DE LA SECUENCIA EN LA ADICIÓN DE LOS REACTIVOS: La tabla II.11 muestra que no hay cambio en el comportamiento a pH 1.2, cuando la reacción se llevó a cabo a 10 °C, lo cual aparentemente está en desacuerdo con Pilkington y Smith (61), quienes encontraron una disminución en la interferencia negativa cuando enfriaban la solución, sin embargo, estos autores analizaron muestras sólidas de ilmenita, de bajo contenido en cromo y muy alto en Fe, y utilizaron el método en condiciones diferentes a las empleadas en este trabajo. Se observó también que no hubo cambio en el patrón de interferencia, cambiando la secuencia en la adición de Cr y Fe.

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ESTABILIDAD DEL COLOR Y DEL TIEMPO DE CONTACTO ENTRE Cr(VI) y Fe(III) ANTES DEL ANALISIS: Se estudió la estabilidad del color en los

Primeros 15 minutos de reacción (después de la adición de DFCl) Junto con el tiempo de contacto previo al análisis y el pH de reacción (Figs. II.6, 7, 8 y 9). Las soluciones de Cr y Cr+Fe se dejaron 0, 1 y 2 días al pH de la mezcla (2.4), y se ajustaron, antes de la reacción con DFCl, al pH deseado (0.9, 1.2, 1.6 y 2.0) con H_2SO_4 , de acuerdo al método general.

No se observó un efecto importante en la estabilidad del complejo colorido Cr-DFCl, a 0, 1 y 2 días de contacto, entre Cr y Fe, sólo se presenta un pequeño efecto perturbante, especialmente a pH de 0.9, 1.2 y 1.6, pero las variaciones en los valores de absorbancia están muy cerca al error del método (± 0.006 u.a.).

Sin embargo, hay una observación evidente e importante, cuando las mezclas se dejaron en contacto 1 y 2 días, se observó una disminución considerable en la absorbancia, comparada con la de las muestras recientemente preparadas a todos los valores de pH. Este hecho fue sorprendente pues no estaba informado en la bibliografía. La disminución de la señal se observaba, independientemente de los diferentes valores de pH a los que se efectuara la reacción colorida.

Experimentos Adicionales

Las condiciones de este último experimento se variaron, para obtener más información sobre el efecto del tiempo de contacto. La tabla II.12 presenta un resumen de los resultados obtenidos cuando se hicieron los siguientes cambios:

- Condición, Cl^- o NO_3^- , del estándar de Fe(III) (columna 1);
- ácido utilizado para la reacción con DFCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 o la mezcla (columna 2);
- tiempo de contacto de Fe y Cr antes del análisis al pH dado por la mezcla, 0, 2, 7 y 14 días (columna 4); y
- tiempo de contacto entre Fe y Cr antes del análisis pero al pH de la reacción con DFCl, 0, 2 y 7 días (columna 5).

El porcentaje de absorbanza de la columna ó está referido a la absorbanza de la solución de Cr(VI)+DFCI a pH 1.2 en H_2SO_4 (100% de absorbanza). A partir de esta tabla se observa que:

-El valor de la absorbanza, a 540 nm, debida al complejo Cr(III)-DFCO, disminuye al aumentar el tiempo de contacto entre el Cr y el Fe, antes de la adición de DFCI e independientemente del ácido utilizado como medio de reacción, o el contraión de la solución estándar de Fe(III).

-La velocidad de esta disminución de absorbanza decrece cuando la mezcla (pH 2.4) se deja en contacto a una acidez mayor.

Estas observaciones llevan a plantear la formación de una especie Fe(III)-Cr(VI) muy estable, posiblemente relacionada a fenómenos de hidrólisis. Como ya se mencionó, está informada en la literatura, la formación de un complejo Fe(III)-Cr(VI) III en medio ácido (29, 70), sin embargo el estudio cinético de este compuesto, muestra que se forma en fracciones de segundo y tiene una constante termodinámica muy pequeña, lo que no concuerda con los resultados obtenidos.

Por lo tanto, adicionalmente, debe formarse un compuesto Fe(III)-Cr(VI) diferente (quizá polimérico), de cinética lenta y el cual, una vez presente en solución, no se destruye por la adición de ácido (de pH 2.4 a pH 1.2) aún dejándolo en medio ácido por tanto tiempo como el que habían estado en contacto Cr y Fe (7 días).

Además, al utilizar H_3PO_4 se observó una disminución de absorbanza aún para las mezclas recién preparadas. Se han reportado complejos de Cr(VI)- H_3PO_4 y Cr(VI)- $H_2PO_4^-$ (32, 41) así como un complejo Cr(VI)-As(III)- $H_2PO_4^-$ (50) como intermediarios en la reducción de Cr(VI), lo que hace posible la existencia de un complejo Cr(VI)-Fe(III)- $H_2PO_4^-$ de formación rápida que explique la interferencia negativa del Fe(III) en mezclas recién preparadas en medio H_3PO_4 .

Tampoco la adición de H_3PO_4 0.25% al ácido sulfúrico antes de la reacción con DFCI, como lo recomienda la APHA et al.(5), elimina la interferencia observada con el tiempo de contacto.

A continuación, se buscó un pico de absorción en la región u.v.-visible, para confirmar espectralmente la presencia de una especie Cr-Fe. Se prepararon soluciones de Cr(VI) de 5 ppm (mínima detectable) y de Fe(III) 400 ppm (para guardar la misma relación 1/80) del estándar en HNO₃. El pH de la mezcla resultó de 1.1. Se corrieron los espectros de absorción de 200-850 nm en el espectrofotómetro Bausch and Lomb, después de 0, 2 y 5 días de contacto.

La figura II.10 muestra los resultados, en los cuales se puede ver que si la especie hipotética se forma, ésta absorbe a una longitud de onda lo suficientemente baja como para que la absorción del Fe(III) (presente en exceso) obstaculice su detección. Sin embargo, se observa que la señal de Cr(VI) disminuye a los 2 días de contacto y que después de 5 días ha desaparecido completamente y el espectro de la mezcla Cr+Fe iguala al de Fe(III).

Se añadió H_3PO_4 , a las soluciones, y no se observó cambio en el comportamiento, aún añadiéndolo a las soluciones recién preparadas y dejándolas los mismos tiempos de contacto. Sin embargo, las mezclas recién preparadas no mostraron una disminución de la absorbancia con H_3PO_4 como había sido observado cuando se hacía reaccionar el Cr(VI) con DFCI en presencia de Fe(III) utilizando H_3PO_4 , por lo que se requirieron experimentos adicionales para obtener mayor información a este respecto.

Se puede resumir lo siguiente:

Al estar en contacto el Fe(III) y el Cr(VI) en las concentraciones de los experimentos, se forma una especie de cinética relativamente lenta que no se

rompe por adición de BFCl_2 , H_3PO_4 , HCl y H_2SO_4 . Por lo tanto en muestras de aguas reales que contengan en solución ambas especies (en relación 1/80), la acidificación con HNO_3 por debajo de pH 2, así como la adición de H_3PO_4 como agente enmascarante, como recomienda APHA *et al.*(4), no evita la interferencia que el Fe(III) causa en la determinación de Cr(VI) por el método colorimétrico.

En el caso de relaciones Cr/Fe menores, se debe estudiar la magnitud de la interferencia y preferencialmente utilizar otros métodos, v.g., absorción atómica, separar al Fe(III) utilizando cupferrón(4), o aislar al cromo extrayéndolo con aminas de alto peso molecular en fase orgánica(1) o con una resina de intercambio aniónico(8B).

CAPITULO III CARACTERIZACION DEL MATERIAL DEL CEMENTERIO

III.1 MUESTREO Y DESCRIPCION DE ANALISIS

Se realizó un diseño estadístico para llevar a cabo el muestreo del cementerio industrial de la ex-planta de cromatos, pero por falta de datos sobre la composición y homogeneidad del material, el número de perforaciones necesarias resultó muy alto (150), haciéndolo incosteable.

Por lo tanto se decidió realizar un muestreo preliminar a Juicio(11), utilizando sitios de fácil acceso y que estuvieran distribuidos en las dos zonas del cementerio (alta y baja).

El número de muestras del cementerio es de 15 y pertenecen a 8 puntos (pozos) de muestreo (ver tabla III.1 y fig. III.1). Adicionalmente, se tomó 1 muestra de los "pellets", utilizados en el proceso de producción de cromatos, y de un suelo de la zona de estudio, no contaminado con cromo.

Con base en los resultados cualitativos de fluorescencia de rayos X (figs.

III- Caracterización del Cementerio 48

III.2 y III.3) se decidió realizar los siguientes análisis: determinación cualitativa de carbonatos, cloruros y sulfatos; determinación cuantitativa, por triplicado, de sodio, potasio, cromo, aluminio, calcio, magnesio, hierro, manganeso y níquel.

III.2 DESCRIPCIÓN DE TÉCNICAS

Fluorescencia de Rayos X(16)

Las muestras se molieron, secaron y se pasaron por un tamiz de 2.00 mm; adicionalmente, una parte de las muestras tamizadas se molió en un mortero de ágata y se hizo pasar por un tamiz de 0.250 mm. Se corrieron los espectros de las muestras, empaquetadas y aslutinadas con celulosa, en portamuestras de aluminio, y se determinaron elementos pesados y ligeros a 40 ma y 40 KV.

pH, Conductividad y Carbonatos

Se hicieron extracciones acuosas de las muestras en relación 1:5, de acuerdo con Ortiz(57), y se midió el pH, utilizando un pH-Metro Conductronic, modelo PH20, con un electrodo Sargent-Welch S30072, y la conductividad eléctrica de las muestras, por medio de un fuente de conductividad Cole-Parmer 1481-00. El pH también se determinó utilizando CaCl_2 0.01 M(40). En las muestras sólidas se hizo el ensayo de carbonatos añadiendo unas gotas de HCl al 30% y observando la aparición de burbujeo.

Extracciones Acuosas

Se pesaron 5 g. de las muestras secas, molidas y tamizadas por una malla de 2.00 mm, y se dejaron equilibrar, en reposo, con 5 mL de agua durante un día. A continuación, se agitaron con 50 mL de agua durante 24 horas, utilizando un agitador mecánico Eberbach no. 6000, y, posteriormente, se filtraron utilizando papel Whatman no. 5. Se guardaron en frascos de polipropileno.

Repetiendo el procedimiento anterior, se realizaron extracciones con acetato de anonio 0.05 M, pH 6.7(38), con objeto de determinar el cromo retenido.

Digestión con $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ (57, 62)

Se tomó una parte de las muestras tamizadas a 0.250 mm y se molieron hasta pasar un tamiz de 0.105 mm, se pesaron 0.5 g. en matraces Kjeldhal de 500 mL y se añadieron 10 mL de HNO_3 concentrado; se colocaron en la parrilla y se calentaron para realizar una predigestión de la materia orgánica. Una vez que

III- Caracterización del Cementerio 49

dejaron de salir los humos café, se añadieron 5 mL de HClO₄ y se calentó gradualmente evitando las ebulliciones violentas. Casi consumido el HClO₄, se añadieron otros 5 mL y se continuó calentando hasta la graduación más alta de la parrilla. Se apagó la parrilla cuando quedaban unas gotas del ácido, se dejó enfriar y se añadió agua destilada. Se filtró el residuo en papel Whatman no. 41, se lavó con agua y se aforó a 100 mL. Se guardaron en recipientes de polipropileno.

Es importante realizar un calentamiento lo mas homogéneo posible- utilizando, por ejemplo, arena- y aumentar la temperatura de la parrilla muy gradualmente, de lo contrario se observan ebulliciones muy violentas que pueden provocar pérdidas de material. También, es importante bajar los sólidos que no estén en contacto con el ácido en ebullición, resbalando un poco de éste por las paredes.

Fusión Alcalina(16, 40, 55, 62)

-Se pesó 0.5 g. de muestra, molida y tamizada con una malla de 0.105 mm, y se colocó en un crisol de platino. Posteriormente se le añadió 1.09 g de Na₂CO₃ y 1.42 g de K₂CO₃ (mezcla equimolecular);

-se calentó el crisol en una mufla a 1100 °C, hasta fusión de la mezcla, tapando 3/4 del crisol para permitir la entrada de oxígeno, lo cual tomó aproximadamente media hora;

-eventualmente, durante el calentamiento, se sacó el crisol con pinzas de Nichrome y se asió, inclinándolo, para permitir la formación de una capa delgada del material fundido en las paredes del crisol. Para asegurarse de que la digestión fuera total, se dejó diserir por 15-20 minutos adicionales;

-se sacó el crisol y se inclinó sobre una placa de porcelana para que al enfriar solidificara en capas delgadas sobre las paredes del crisol;

-una vez frío, se volvió a calentar superficialmente con llama suave en un mechero de Bunsen. Después se dejó enfriar y se introdujo en agua fría 3 veces consecutivas; con lo que se logró que se desprendiera el sólido de las paredes;

-se agregó agua destilada hasta cubrir el sólido y se calentó asitando con llama suave de Bunsen;

-se vertió el contenido a un vaso de 250 mL y se lavó con agua destilada. El sólido que quedó en el crisol se trató con 1 mL de etanol + 5 mL HCl 6M y se calentó ligeramente con llama baja; de esta manera, se desprendieron los sólidos residuales, posteriormente se lavaron con H₂O y se vertieron en el vaso de precipitados, que ya contenía los primeros sólidos recuperados;

-los sólidos en la tapa del crisol, se bajaron añadiendo sucesivamente gotas de HCl 6 M;

-el crisol de platino se limpió según Jackson(42);

-se evaporó el líquido en una parrilla hasta 25 mL, después de lo cual se continuó la evaporación hasta casi sequedad, en baño maría (pues debe evitarse el ataque al vidrio por la mezcla alcalina).

-Se secó en la estufa por 3 horas a 80-90 °C,

-Se enfrió y se añadieron 10 mL de HCl concentrado y 50 mL de agua hirviendo, dejando 10 min. en baño maría.

-Se filtraron los residuos en papel Whatman no. 41, se lavaron con HCl al 1%, y el filtrado se aforó a 100 mL. Se guardó en frascos de polipropileno.

Disestión con Bombas de Presión con HF/HNO₃/HCl(2, 47)

Se pesaron 0.5 g. de las muestras en vasos de teflón, se añadieron lentamente, 2 mL de agua regia (HNO₃:HCl = 1:3) y 6 mL de HF concentrado; se taparon los vasos y se colocaron en bombas de hierro, cerradas a presión. Posteriormente se calentaron en una estufa a 110 °C, durante 4 horas. Se enfriaron, se les añadió agua y se filtraron en matraces volumétricos de 50 mL de polipropileno que contenían 2 g. de ácido bórico en 20 mL de agua, con objeto de complejar los fluoruros metálicos insolubles. Se disolvieron los sólidos, excepto la materia orgánica, que dejó un residuo negro, se aforó y se conservó el líquido en botellas de polipropileno. El H₂SO₄ se evitó, por la baja recuperación del Pb y la formación de BaSO₄.

Determinación de los Elementos

La presencia de cloruros se determinó, cualitativamente, en los extractos acuosos, utilizando AgNO₃ diluido; y la de sulfatos, utilizando BaCl₂ diluido.

Se cuantificó Na⁺ y K⁺ de los extractos acuosos utilizando un fotómetro de flama Cornins modelo 400(57). Los demás metales se analizaron, tanto en extractos acuosos como en disecciones, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Varian, modelo A440 con flama de óxido nitroso/acetileno(58, 83).

Con el objeto de averiguar la presencia de interferencias de matriz, se ensayó el método de adiciones estándar con cada elemento. Únicamente se observaron diferencias en la pendiente de la recta de concentración vs. absorbancia, con respecto a la de los estándares, en el caso del aluminio. Por lo tanto el método de las adiciones estándar sólo se utilizó en la determinación de este elemento.

Las interferencias por ionización, en la flama de H₂O/acetileno, se eliminaron añadiendo 2000 ppm de K⁺ en la determinación de Al, Ca y Mg; los demás elementos no presentaron ningún tipo de interferencia y las interferencias de flama se evitaron utilizando doble haz en todas las determinaciones.

En la determinación de cromo no se utilizó el método colorimétrico por la existencia de fuertes interferencias de matriz y debido a la interferencia química del hierro (ver capítulo II.5).

Se calcularon las bandas de confianza de todas las determinaciones realizadas siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo II.3. La tabla II.2 muestra los límites de confianza de los patrones utilizados para cada elemento, en los cuales se aproximan los valores de X1 y X2 para poder expresar los límites como "±" el valor de concentración en ppm; adicionalmente se informa el límite de

III.3 RESULTADOS Y DISCUSION

III.3.1 Resultados Cualitativos

Las muestras se encuentran dentro de uno de dos patrones generales mostrados en las figuras III.2 y III.3. El patrón A muestra la presencia de pequeñas cantidades de K, Ca, Ti, Si, Al, Fe y abundancia en S, a diferencia del patrón B, que muestra gran cantidad de éstos, menor de S y, adicionalmente, pequeñas cantidades de P, Ni, Mg y Sr. Ambos patrones presentan pequeñas cantidades de Cl y grandes cantidades de Cr.

Las muestras del patrón A (a excepción de la muestra B) corresponden a la parte alta del cementerio y las del patrón B, a la parte baja (ver fig. III.1). A continuación se resume la distribución de los resultados cualitativos en las muestras:

Patrón	A							B							
Elementos	K, Ca, Ti, Si, Al, Fe, S, Cl	Cr, S	P, Ni, Mg, Sr, K, Ca, Ti, Si, Al, Fe, S, Cl	Cr, Al, Si, Fe, Ti, Ca, K, S											
Principales															
Muestras	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7		8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15												
Pozos	1, 2, 3		4, 5, 6, 7, 8												

La muestra B contiene los mismos elementos del patrón B, a pesar de pertenecer a la parte alta del cementerio, sin embargo posee alta concentración de azufre como las muestras de esta parte del cementerio (patrón A).

Todas las muestras, incluyendo la 16 y 17, contienen cloruros en pequeñas cantidades, excepto las muestras 1, 2 y 6; sin embargo, la adición de AsNO_3 no muestra la precipitación de AsCl blanco, sino únicamente la de As_2CrO_4 rojo, lo cual confirma la baja concentración de cloruros existente en las muestras.

III- Caracterización del Cementerio 52

Al añadir BaCl_2 a los extractos, se formaron dos precipitados: un pp. blanco de BaSO_4 , en mayor cantidad, y un pp. verde lino de BaCrO_4 , parecido al de las sustancias fluorescentes como la fluoresceína. Dado que ambos compuestos tienen valores de pKs casi iguales- 9.2 y 9.1, respectivamente(63)- se deduce que las muestras contienen sulfatos en mayor cantidad a la de Cr(VI). Las muestras 16 y 17, de "pellets" y suelo, también presentaron sulfatos, aunque en concentraciones menores.

III.3.2 Resultados Cuantitativos

Las tablas III.4 y III.5 muestran los resultados de los promedios en los análisis de los elementos solubles y totales, respectivamente, con sus incertidumbres. Estos resultados se resumen en la tabla III.3 de resultados generales, junto con los valores de pH y conductividad eléctrica.

Se puede observar en la tabla III.4, que los valores de cromo disponible (extraído con acetato de amonio) no difieren significativamente de los de cromo soluble, lo cual significa que no hay cromo retenido por arcillas o material amorfo y que todo el cromo disponible está en forma soluble; por las condiciones de pH básico, en las muestras, se deduce que éste se encuentra como Cr(VI), en forma de cromato (ver capítulo I.2).

Es evidente, también, la alta concentración de sales de sodio soluble con respecto a las de los otros iones, cuyo orden decreciente es: $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. No se detectaron Al, Fe, Mn y Ni solubles.

Existen diferencias en la concentración de los iones solubles con respecto al tipo de muestra. Las muestras del patrón A presentan, en general, mayores concentraciones de cromato y sodio, pero menores de calcio, que las del patrón B; mientras que los iones K^+ y Mg^{2+} no parecen seguir una distribución regular en las muestras. Los valores de conductividad, sin embargo, se deben,

III- Caracterización del Cementerio 53

Predominantemente, a la concentración de sodio y sulfato (ver sección anterior) solubles y, en menor grado, a la de cromatos (ver tabla III.3).

La concentración total de todos los metales analizados es mayor en las muestras del patrón B que en las del patrón A. En las primeras se observa el predominio de aluminio, hierro, calcio y magnesio; y, en las segundas, el de sodio, aluminio y cromo. En las muestras del patrón B, además, se detectaron Mn y Ni, aunque en concentraciones bajas.

Si se analiza la tabla III.3, se pueden observar 4 tipos generales de muestras:

TIPO I: muestras 1-7, que no contienen carbonatos, por lo que el pH es el menos básico (promedio = 8.33), y están formadas casi exclusivamente de sales solubles, constituidas por Na_2SO_4 + Na_2CrO_4 , dando como resultado una alta conductividad eléctrica (promedio = 87.2). La concentración de compuestos insolubles es muy baja y están formados por Si)Al)Fe)Ca y Ms, principalmente. La concentración de cromo total es ligeramente mayor a la de cromo (VI), de lo cual se deduce que la cantidad de cromo (III) es mínima.

TIPO II: muestra 8. Contiene carbonatos, por lo que el pH es mayor al de las muestras anteriores (= 9.28), pero la concentración de cromatos y sulfatos de sodio es menor, por lo que la conductividad eléctrica disminuye (a 42.0). Sin embargo, la concentración de cromo total es mayor debido a que hay una cantidad considerable de cromo (III) (1.4%, approx.). La cantidad de otros compuestos insolubles es también mayor, y están constituidos principalmente por Si, Al, Fe, Ca y Ms, aunque, también, por pequeñas cantidades de Mn y Ni.

TIPO III: muestras 9-12, 14 y 15. Contienen también carbonatos y los valores de pH son también más altos que en las muestras del tipo I (promedio = 8.88). La conductividad, sin embargo, es muy baja (promedio = 2.0) pues contienen muy poco cromato y sulfato de sodio. Presentan muy alta concentración de material

III—Caracterización del Cementerio 54

insoluble de Si, Al, Fe, Ca y Mg, así como de Cr(III) (aprox. 1%). También contienen Mn y Ni.

TIPO IV: muestra 13. Posee carbonatos y el mayor pH, gran cantidad de cromatos (mayor que las muestras del tipo I) pero menor cantidad de sulfatos (igual al tipo II), por lo que la conductividad eléctrica es intermedia entre los tipos I y III y semejante a la del tipo II. Sin embargo, la diferencia primordial con la muestra de este último tipo es que no contiene Cr(III), además contiene mayor cantidad de Al pero menor de Ca y Fe, y no presenta Ni detectable.

Los resultados en los análisis de los "pellets" indican gran cantidad de Cr(III) y Fe, y menor de Al, así como muy poco cromato. Esto confirma que los "pellets" eran los materiales de suministro a los hornos, donde se llevaba a cabo la oxidación y obtención de los cromatos, durante el trabajo activo de la fábrica.

El suelo analizado presenta bajas concentraciones de Cr(III), Fe y Na soluble, y no se detectaron cromatos ni níquel.

Comparando estos resultados se puede pensar que las muestras del tipo I son los residuos más puros, constituidos por cromatos y sulfatos, y que los otros 3 tipos de muestra son mezclas de residuos con suelos y otros materiales: los tipos II y III contienen un gran porcentaje del material de los "pellets", y el tipo IV, un alto contenido de los residuos del tipo I, pero con mayor contenido de cromatos.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se confirmó que el ion $Fe(III)$ interfiere en la determinación de $Cr(VI)$ por el método colorimétrico de la difenilcarbazida (DFCI). Se encontró que el factor determinante en la interferencia es el tiempo de contacto entre ambos iones, lo cual explica las contradicciones encontradas en la literatura respecto a la existencia y las condiciones de dicha interferencia.

Se encontró que la adición de H_2PO_4 para llevar a cabo la reacción con la DFCI, tal y como lo recomienda APHA ^{3 4} al $AL(5)$, no evita la interferencia.

Para explicar estos resultados se propone, con base en evidencias adicionales, la formación de una especie química muy estable, frente a ácidos y sustancias lixantes, entre el ion $Cr(VI)$ y el ion $Fe(III)$; la que parece realizarse a través de un mecanismo de hidrólisis.

Los métodos más adecuados para determinar cromo en muestras de aguas profundas, suelos y residuos industriales de la Cuenca de Mexico, considerando disponibilidad de equipo, costo, rapidez y precisión, fueron el método

fotocolorimétrico y el método de espectrometría de absorción atómica (en flama).

El método colorimétrico de la DFCl se recomienda cuando se quiera determinar Cr(VI) en las aguas, y éstas no contengan Fe(III) u otros interferentes. Hay que hacer notar que el límite de detección de este método es muy bajo (0.01 ppm) y la precisión alta (tabla II.8).

El método de determinación de cromo por flama, en un espectrofotómetro de absorción atómica, es recomendable para determinar Cr(VI) y Cr(III) en aguas que contienen Fe(III) y en muestras con matrices complejas, como son las que resultan de los extractos y digestiones de suelos y residuos sólidos industriales.

Cuando se deben determinar cantidades de cromo menores a 0.09 ppm, que es el límite de detección de este método, se requiere de realizar extracciones (ver pag. 46).

Las muestras analizadas en el cenenterio corresponden a dos tipos de residuo, o a su mezcla: uno que contiene principalmente sulfato y cromato de sodio solubles, y una pequeña cantidad de sustancias insolubles de Si, Ti, Al, Fe, Ca y Mn; y otro que contiene bajos contenidos de sales solubles, o sea sulfatos y cromatos, y altas concentraciones de material insoluble de los elementos anteriores, además de Cr(III). Se observan, así mismo, vestigios de Mn, Ni y Sr. Ambos tipos de residuos pueden encontrarse mezclados entre sí y con materiales diversos, como el tepetate y suelo.

El primer tipo está presente, principalmente, en la parte alta del cenenterio, que era el depósito utilizado en el periodo de funcionamiento de la fábrica. El segundo, está presente en la parte baja, que se construyó posteriormente a la clausura de la planta.

Probablemente, el primer tipo de residuos procede de un proceso ineficiente de cristalización del Na_2SO_4 , que es el subproducto de la fabricación de dicromato (ver fig. 1.6).

El segundo tipo corresponde a material rico en cromita, posiblemente originado por falta de control de las condiciones de oxidación en los hornos y por un deficiente lavado.

Los contenidos de cromo (VI) determinados en este estudio son menores que los informados por CINADI(80). Esto se puede explicar, ya que el Cr(VI) fue determinado iodométricamente, y el material sólido contiene otras sustancias oxidantes que aumentan los resultados. Por lo tanto, se confirma que la máxima cantidad presente de cromo (VI) en el cenenterio, como se propone en un estudio del Instituto de Geografía, UNAH(38), no sobrepasa las 80 toneladas.

Para realizar un estudio más profundo sobre la distribución de estos tipos de muestras en el cenenterio, se debe medir la conductividad eléctrica desde la superficie, de la misma forma que Gutierrez et al.(38) recomiendan para los suelos.

Los suelos no contaminados de la región, no contienen cromo (VI) y su contenido de cromo (III) es de 80 ppm.

En estudios posteriores debe analizarse la viabilidad económica para recuperar el aluminio y el sulfato de sodio, ya que los contenidos de cromo no son importantes.

El cromo (VI) debe ser reducido a cromo (III), utilizando por ejemplo, hierro o SO_2 , y depositado en forma insoluble para eliminar los problemas de contaminación observados. Deben tomarse en cuenta las altas concentraciones de sulfato de sodio soluble, que puede ser un material contaminante.

CAPITULO V

TABLAS Y FIGURAS

TABLA I.1 NIVELES NATURALES Y PERMISIBLES DE CROMO EN EL AMBIENTE

	SUELO	AGUA	ATMOSFERA
NIVEL NATURAL DE Cr TOTAL	(a) Medio 100-300 ppm Máximo 4000 ppm (8, 38, 54, 84)	(c) Medio 0.003 ppm Máximo 0.006 ppm (4, 54)	Medio 0.001 g/m ³ Máximo 0.01 g/m ³ (54)
NIVEL PERMISIBLE	(b) 0.1-1% del Cr total (8)	(d) 0.05 ppm (74, 84)	(e) 100 g/m ³ x8Hr/Dia (84)

- (a) Valores de cromo entre 2000 y 3000 ppm se presentan en suelos derivados de rocas volcánicas ultrabásicas, un máximo de 300 ppm debe esperarse en suelos básicos como los de Tultitlan (8)
- (b) Estos valores son los niveles naturales de cromo disponible a plantas debido a que aun no hay regulación de niveles permisibles en suelos por la cantidad de variables que afectan la disponibilidad del cromo en este medio. Los % se determinaron extrayendo con acetato de amonio 1 N (pH 7) de muestras con cromo (8)
- (c) Concentración detectada en los Grandes Lagos, los niveles normales son menores y no rebasan las 0.001 ppm (43, 54, 84).
- (d) WHO (1963), Organizaciones correspondientes en países europeos, Servicio de Salud Pública de los Estados Unidos (1962), Criterios de Calidad de Aguas de los E.U.A. (1963) y Normas de Calidad de Aguas de la República Mexicana.
- (e) Asociación de Higiene Industrial Americana

TABLA II.1 TECNICAS DISPONIBLES PARA ANALISIS ELEMENTAL DE Cr⁽⁵⁴⁾

METODO	COSTO INICIAL (x\$100)	PRECISION Y EXACTITUD (%)	CAP. MULTIELEMENTAL SIMULTANEA	PREPARACION REQUERIDA DE MUESTRA	EFFECTO DE MATRIZ	LIMITE OPTIMO DE DETECCION (ppm)
GRAVIMETRIA	5	0.1	no	aislamiento quimico de Cr	grande	5
VOLUMETRIA	2	0.1	no	"	grande	5
CATALITICO	2	1-5	no	"	grande	0.01
COLORIMETRIA	5	3-5	no	"	grande	0.05
CRONATOG. GAS	100	10-20	no	"	grande	0.01
ELECTROQUIM.	1-100	0.1-5	no	"	grande	5×10^{-6}
ESPECTROSCOPIA DE EMISION	100-1000	15-30	si	remoción de mat. orgánica	moderado	5
ABSORCIÓN ATÓMICA	40-200	5-10	no	"	moderado	10^{-5}
ACTIVACION DE NEUTRONES	500-1000	5-10	si	ninguna	ninguno	10^{-4}
ESPECTROMETRIA DE MASAS	2000-3500	5-30	si	remoción de mat. orgánica	despreciable	0.05
FLUORESCENCIA DE RAYOS X	500-1000	1-5	si	ninguna	puede corregirse	100
EEAQ*	400-1500	1-5	si	ninguna	puede corregirse	1000

* Espectroscopía Electronica para Análisis Químico

TABLA II. 2 RESULTADOS DE 20 LECTURAS DE ABSORBANCIA DE
Cr POR ABSORCION ATOMICA

Patrón (ppm)	0.200	0.500	1.00	2.00	5.00	10.00
LECTURAS DE A B S O R B A N C I A	0.014	0.030	0.065	0.130	0.294	0.519
	0.008	0.030	0.065	0.122	0.293	0.530
	0.014	0.031	0.064	0.122	0.290	0.523
	0.009	0.031	0.059	0.126	0.289	0.522
	0.009	0.027	0.063	0.124	0.292	0.522
	0.016	0.026	0.063	0.120	0.292	0.520
	0.016	0.030	0.064	0.122	0.288	0.520
	0.008	0.028	0.066	0.116	0.287	0.523
	0.011	0.031	0.063	0.122	0.282	0.520
	0.011	0.029	0.064	0.118	0.286	0.510
	0.012	0.031	0.062	0.117	0.286	0.510
	0.009	0.030	0.066	0.113	0.286	0.520
	0.011	0.032	0.063	0.118	0.287	0.500
	0.012	0.032	0.062	0.118	0.276	0.500
	0.005	0.032	0.060	0.115	0.286	0.510
	0.009	0.029	0.057	0.116	0.280	0.400
	0.007	0.033	0.063	0.116	0.279	0.500
	0.013	0.030	0.056	0.113	0.271	0.490
	0.014	0.027	0.059	0.112	0.272	0.490
	0.008	0.032	0.055	0.113	0.277	0.510
\bar{A}	0.011	0.03005	0.06195	0.11865	0.28465	0.5141
$S_{(n)} \times 10^{-3}$	2.70	1.85	3.16	4.67	6.65	11.52
$S_{(n-1)} \times 10^{-3}$	2.77	1.90	3.24	4.79	6.82	11.82
$\Delta A \pm$	0.0018	0.0012	0.0021	0.0031	0.0044	0.0076

TABLA II.3 ANALISIS DE VARIANZA PARA LAS REGRESIONES LINEALES
DE LA DETERMINACION DE Cr POR ABSORCION ATOMICA

REGRESION	FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD (g.l.)	SUMA DE CUADRADOS (S.C.)	CUADRADOS MEDIOS (C.M.) = S.C./g.l.	
0-2 ppm	Regresión	1	0.0100481	0.0100481	
	Error	3	5.70393×10^{-6}	1.90131×10^{-6}	= σ^2
	Total	4	0.0100538	2.51344×10^{-3}	
	Parámetros	$a = -1.0031 \times 10^{-4}$	$b = 0.0627483$	$r = 0.999716$	
0-5 ppm	Regresión	1	0.0604234	0.0604234	
	Error	4	6.03291×10^{-5}	1.50823×10^{-5}	= σ^2
	Total	5	0.0604838	0.0120968	
	Parámetros	$a = 2.55380 \times 10^{-3}$	$b = 0.0584686$	$r = 0.999501$	
0-10 ppm	Regresión	1	0.223107	0.0604234	
	Error	5	8.14551×10^{-4}	1.62910×10^{-4}	= σ^2
	Total	6	0.223922	0.0373203	
	Parámetros	$a = 8.93135 \times 10^{-3}$	$b = 0.0526995$	$r = 0.998100$	

TABLA 11.4 CALCULO DE LAS BANDAS DE CONFIANZA PARA LA REGRESION LINEAL DE LA DETERMINACION DE C_{Cr} POR ABSORCION ATOMICA

REGRESION 0-2 ppm						
t 90%, 3 g.l. = 2.35						
X_a (ppm)	0.200	0.500	1.00	2.00	3.50	5.00
Y_a	-1.003×10^{-2}	0.01249	0.03127	0.06768	0.125336	0.125336
$\Delta Y_a \pm$	0.00385	0.0037	0.0036	0.0036	0.0036	0.0045
A	0.010374					
B	-1.55460×10^{-5}	-4.0036×10^{-3}	-0.010033	-0.0260806	-0.0401727	-0.0401727
C	-3.730496×10^{-5}	3.6400×10^{-3}	3.47719×10^{-3}	0.0100102	0.0461524	0.0461524
X_1 (ppm)	-0.06	0.14	0.34	0.94	1.93	1.93
X_2 (ppm)	0.06	0.26	0.36	1.06	2.07	2.07
$\Delta X \pm$ (ppm)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07
REGRESION 0-5 ppm						
t 90%, 4 g.l. = 2.13						
X_a (ppm)	0.200	0.500	1.00	2.00	3.50	5.00
Y_a	0.01425	0.03179	0.06202	0.1195	0.2072	0.2949
$\Delta Y_a \pm$	0.0093	0.0091	0.0090	0.0090	0.0098	0.011
A	0.0603550					
B	-0.0039760	-0.0602287	-0.120643	-0.241517	-0.422777	-0.541777
C	8.6307×10^{-4}	0.0135529	0.0548625	0.240176	0.739675	1.50906
X_1 (ppm)	0.04	0.34	0.85	1.81	3.33	4.91
X_2 (ppm)	0.36	0.66	1.15	2.15	3.67	5.20
$\Delta X \pm$ (ppm)	0.16	0.16	0.15	0.15	0.17	0.20
REGRESION 0-10 ppm						
t 90%, 5 g.l. = 2.02						
X_a (ppm)	0.200	0.500	1.00	2.00	5.00	10.00
Y_a	0.01947	0.03523	0.06163	0.1243	0.2724	0.5359
$\Delta Y_a \pm$	0.028	0.026	0.028	0.028	0.028	0.035
A	0.022443					
B	-0.07925	-0.2131	-0.4362	-0.6919	-2.22035	-3.33682
C	-0.05819	-0.0131	0.15094	0.81332	5.47858	12.4372
X_1 (ppm)	-0.36	-0.06	0.45	1.46	4.65	6.91
X_2 (ppm)	0.72	1.02	1.51	2.51	5.53	8.09
X_t (ppm)	-	-	-	-	= 0.54	0.59
						= 0.66

TABLA II.5 CONCENTRACIONES DE Cr DETECTADAS POR ABSORCION ATÓMICA PARA ESTÁNDARES PREPARADOS CON Cr(VI) y/o Cr(III)

CONCENTRACION DEL PATRON (ppm)	CON CURVA PATRON DE Cr(VI) (ppm)	CON CURVA PATRON DE Cr(III) (ppm)
Cr(VI):		
0.200	0.18	0.16
0.500	0.50	0.48
1.00	1.10	1.10
2.00	1.90	1.90
10.0	10.0	10.0
Cr(III):		
0.200	0.22	0.20
0.500	0.58	0.55
1.00	1.10	1.10
2.00	2.00	1.90
10.0	9.0	10.0
Cr(VI) + Cr(III):		
1.00 + 1.00 = 2.00	2.00	2.00

TABLA II.6 RESULTADOS DE 10 LECTURAS DE ABSORBANCIA DE
Cr(VI) POR ESPECTROFOTOMETRIA UTILIZANDO DFCI

LECTURAS	PATRON (ppm)	0.010	0.050	0.100	0.150	0.200
	DE ABSORBANCIA		0.003	0.035	0.066	0.104
		0.003	0.035	0.066	0.104	0.141
		0.003	0.035	0.0655	0.103	0.140
		0.003	0.035	0.0655	0.1035	0.1405
		0.003	0.0345	0.0655	0.103	0.140
		0.003	0.0345	0.065	0.103	0.140
		0.003	0.0345	0.065	0.103	0.140
		0.003	0.0345	0.065	0.1025	0.140
		0.0025	0.0345	0.0655	0.1025	0.139
		0.003	0.034	0.065	0.103	0.139
\bar{A}		0.00295	0.03465	0.0654	0.10315	0.14005
$S(n) \times 10^{-4}$		1.50	3.20	3.74	5.03	6.50
$S(n-1) \times 10^{-4}$		1.58	3.37	3.94	5.30	6.85
$\Delta A \pm$		0.00016	0.00035	0.00041	0.00054	0.00070

TABLA II.7 ANALISIS DE VARIANZA DE LA REGRESION LINEAL DE LA
DETERMINACION DE Cr(VI) POR ESPECTROFOTOMETRIA

FUENTE DE VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD (g.l.)	SUMA DE CUADRADOS (S.C.)	CUADRADOS MEDIOS (C.M.)=SC/gl
Regresión	1	0.0158776	0.0158776
Error	4	2.09486×10^{-5}	5.23715×10^{-6}
Total	5	0.0158986	3.17972×10^{-3}
Parámetros	$a = -2.8128 \times 10^{-3}$	$b = 0.707165$	$r = 0.999341$

= σ^2

TABLA II.8 CALCULO DE LAS BANDAS DE CONFIANZA
PARA LA REGRESION LINEAL DE LA DETERMINACION DE
Cr(VI) POR ESPECTROFOTOMETRIA

$t_{4gl}^{90\%} = 2.13$						
Xa (ppm)	0.00	0.01	0.05	0.1	0.15	0.20
Ya	-0.002081	0.004990	0.033277	0.068635	0.103994	0.13955
$\Delta Ya \pm$	0.0058	0.0057	0.0054	0.0053	0.0056	0.0061
A	0.0158539					
$B \times 10^{-3}$	4.0393×10^{-3}	-0.3135	-1.58372	-3.17148	-4.75927	-6.34693
$C \times 10^{-4}$	-1.052×10^{-2}	.0005358	.386423	1.57723	3.56198	6.34037
X_1 (ppm)	-0.0083	0.0019	0.042	0.092	0.142	0.191
X_2 (ppm)	0.0080	0.018	0.058	0.107	0.158	0.209
$\Delta X \pm$ (ppm)	0.08	=0.08	0.08	=0.08	0.08	0.09

TABLA II.9 INTERFERENCIA DEL Fe(III) EN LA DETERMINACION FOTOCOLORIMETRICA DEL Cr(VI) EN LA LITERATURA

AUTOR, AÑO	CONDICIONES	CONCLUSIONES
(78) Snell & Snell 1949	Cr(VI)+DFCI en sol. acuosa pH=1 $t_{med}^* = 15$ min. {Cr(VI)} = 0.005-0.15 ppm	El Fe no interfiere aunque da un color amarillo con la DFCI
(5) APHA, AWKA WPCF, 1971	Cr(VI)+DFCI en sol. acuosa pH = 1 $t_{med}^* = 5-20$ min. {Cr(VI)} = 0-0.4 ppm {Fe(III)} = 1 ppm	El Fe es un interferente potencial, no especifican tipo de interferencia. En ausencia de Cl^- y con $H_2SO_4-H_3PO_4$ no hay interferencia
(71) Sancell 1959	Cr(VI)+DFCI en sol. acuosa pH = 1-1.5 $t_{med}^* =$ segundos { Cr(VI) } = 0.4 ppm { Fe(III) } = 100, 200 ppm	El Fe es un elemento disturbante que aumenta o disminuye la absorbancia del Cr dependiendo del t_{med}^* . Recomienda separación del Fe para resultados precisos.
(61) Pilkington & Smith 1967	Cr(VI)+DFCI en sol. acuosa $t_{med}^* = 5 - 10$ min. {Cr} = 1 ppm {Fe} = 4 ppm	El Fe interfiere con disminución de la absorbancia del Cr, influenciada por el pH, la temperatura y el tipo de ácido utilizado.
(30) Onishi & Koshima, 1978	Cr(VI)+DFCI en sol. acuosa pH = 0.6-1.0 {Cr} = 1-10 μg {Fe} = 0.1 mg	El Fe interfiere dependiendo de la pureza de la DFCI
(85) Vogel 1978	Cr(VI)+DFCI en sol. acuosa pH = 1 $t_{med}^* = 10-15$ min. {Cr} = 0.2-0.5 ppm	El Fe interfiere, no especifica tipo de interferencia ni los factores involucrados
(64) Rodier, 1981	Cr(VI)+DFCI en sol. acuosa pH = 1.1 $t_{med}^* > 10$ min. {Cr} = 0.005-0.2 ppm {Fe} > 1 ppm	Igual que Vogel, 1978

* t_{med} = tiempo de medición después de la adición de DFCI

TABLA II.10 CR(VI) DETECTADO POR EL METODO DE LA DFCI CON FE(III) COMO INTERFERENTE
A DIFERENTES VALORES DE pH (CR(VI) AÑADIDO = 0.2 PPM)

pH APROX.	Fe(III) / Cr(VI)													
	0	Δ^*	20	Δ^*	40	Δ^*	50	Δ^*	60	Δ^*	80	Δ^*	100	Δ^*
0.8	0.200	0	0.196	-0.004	0.197	-0.003	-	-	0.195	-0.005	0.200	0	0.227	<u>+0.027</u>
1.0	0.201	+0.001	0.188	<u>-0.012</u>	-	-	0.214	<u>+0.014</u>	-	-	-	-	0.230	<u>+0.030</u>
1.2	0.200	0	0.202	+0.002	0.205	+0.005	0.171	<u>-0.029</u>	0.197	-0.003	0.208	+0.008	0.178	<u>-0.022</u>

* Δ = Cr(VI) detectado - 0.2 ppm

TABLA II. 11 VALORES DE ABSORBANCIA DE Cr-DPCU + Fe(III)
 A DIFERENTES TEMPERATURAS Y SECUENCIA EN LA ADICION
 DE LAS ESPECIES. PH = 1.2

REACTIVOS y SECUENCIA	TEMPERATURA	
	10 °C	20 °C
H ₂ SO ₄ + Cr	0.162	0.161
H ₂ SO ₄ + Cr + Fe	0.168	0.168
H ₂ SO ₄ + Fe + Cr	0.169	0.170

TABLA 11.12 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO ENTRE 16.0 ppm Fe(III) y 0.200 ppm Cr(VI)
EN LA ABSORBENCIA DEL COMPLEJO Cr-DPC⁺, DIFERENTES CONDICIONES

REACTIVOS + DPC ⁺	ACTIVO ANABICO	pH de reacción con DPC ⁺	t contacto Fe-Cr al pH de la mezcla = 2.2 (5' a 15')	t contacto Fe-Cr al pH de reacción con DPC ⁺ (5' a 15')	% de absorbencia
Fe(III) en HCl o HNO ₃	H ₂ SO ₄	1.2	0 - 7	0	13
			0	0 - 7	12
Fe(III) en HCl o HNO ₃	H ₃ PO ₄	1.2	0 - 7	0	0
			0	0 - 7	0
Fe(III) en HCl + Cr(VI)	H ₂ SO ₄	1.2	0	0	100
			2	0	61
			0	2	92
			0	7	60
Fe(III) en HNO ₃ + Cr(VI)	H ₂ SO ₄	1.2	0	0	104
			2	0	67
			0	2	99
			7	0	13
			7	7	13
			14	0	14
Fe(III) en HCl + Cr(VI)	H ₃ PO ₄	1.2	0	0	0
			2	0	0
			0	2	99
Fe(III) en HNO ₃ + Cr(VI)	H ₃ PO ₄	1.2	0	0	0
			2	0	50
			0	2	76
			7	0	0
			7	7	0
			14	0	0
Fe(III) en HCl + Cr(VI)	H ₂ SO ₄ + 0.25% H ₃ PO ₄	1.0	0	0	101
			2	0	70
			7	0	48
			0	7	88

TABLA III.1 DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS DEL CEMENTERIO

MUESTRA No.	POZO No.	LOCALIZACION	PROF. (m)
1	I	13.25 m de canchas de tenis 24.40 m de terrenos de GoodYear	0.40
2	I	Igual que 1	0.60
3	I	Igual que 1	1.00
4	II	13.35 m de canchas de tenis 22.65 m de terrenos Good Year	1.50
5	II	Igual que 4	2.00
6	III	4.30 m de canchas de tenis 24.50 m de terrenos Good Year	0.50
7	III	Igual que 6	1.00
8	IV	3.60 m de canchas de tenis 27.10 m de terrenos Good Year	1.00
9	V	27.9 m de calle lateral 58.30 m de escuela	0.25
10	V	Igual que 9	0.50
11	V	Igual que 9	1.00
12	V	Igual que 9	1.50
13	VI	45.10 m de calle lateral 40.50 m de escuela	1.0
14	VII	3.82 m de pastizales junto a escuela, 25.10 m de escuela	0.50
15	VIII	18.90 m de pastizales junto a Good Year, 17.70 m de pastizales junto a escuela.	1.00
16	-	"Pellets tirados en los patios de la ex-planta	superficie.
17	-	Suelo de la región no contaminado	0.80

TABLA III:2 LIMITES DE CONFIANZA CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE VARIOS ELEMENTOS

ELEMENTO	PATRONES (ppm)	$\pm\Delta C$ (ppm)	L.Det.
Na	1.8	0.7	0.7
	3.6	0.6	
	5.4	0.6	
	7.2	0.7	
	9.0	0.7	
K	2.1	0.5	0.5
	4.1	0.5	
	6.2	0.5	
	8.2	0.5	
	10.3	0.6	
Ca	1	0.7	0.7
	2	0.7	
	3	0.7	
	4	0.8	
Mg	0.1	0.020	0.022
	0.2	0.019	
	0.3	0.020	
	0.4	0.023	
Fe	2.5	0.050	0.050
	5.0	0.049	
	10.0	0.060	
Mn	1	0.13	0.13
	2	0.12	
	3	0.13	
	4	0.14	
Ni	3	1.7	2.0
	6	1.6	

TABLA III.3 PROMEDIOS DE LOS RESULTADOS GENERALES DE LOS ANALISIS REALIZADOS
EN LAS MUESTRAS DEL CEMENTERIO

No	PUEZ	FR.F. (m)	CO ₂	pH (CaCl ₂) 1:5	CONDUCT. mhos/cm 1:5	Na ⁺ soluble %	K ⁺ soluble (ppm)	Ca ²⁺ (ppm) soluble	Mg ²⁺ (ppm) soluble	Cl ⁻ H ₂ O (ppm)	Gr. s. s. (ppm)	Gr. TOTAL (ppm)	Ca TOTAL %	Mg TOTAL %	Al TOTAL %	Fe TOTAL %	Mn TOTAL (ppm)	Ni TOTAL (ppm)
1	I	0.5	no	8.63	73.9	17.10	22.3	77	14.3	5000	750	6750	0.01	0.01	7.70	0.05	n.d.	n.d.
	I	0.6	no	7.54	95.1	7.70	87.4	26	34	5000	-	6000	0.01	0.03	0.75	0.20	33	n.d.
	I	1.0	no	8.34	84.8	17.30	187.0	340	192	3400	3400	2000	0.09	0.14	3.40	0.72	136	n.d.
4	II	1.5	no	8.75	57.1	11.20	204.9	250	14.9	8100	10000	-	0.06	0.07	11.82	0.27	49	n.d.
5	II	2.0	no	8.27	76.1	18.20	29.7	130	10.9	7900	7200	5000	0.02	0.01	0.37	0.02	n.d.	n.d.
6	III	0.5	no	8.98	89.1	25.90	71.0	286	27.0	5700	4740	7000	0.10	0.02	0.47	0.10	n.d.	n.d.
7	III	1.0	no	7.75	137.8	27.50	82	199	30.0	10,100	11,300	-	0.04	0.01	0.46	0.04	n.d.	n.d.
8	IV	0.2	si	9.28	42.0	7.32	286	500	84	1640	1600	1670	6.0	2.67	4.4	6.38	642	370
9	V	0.2	si	8.66	1.5	0.07	74.1	1870	7.4	825	810	14200	7.82	2.42	13.40	5.33	672	360
10	V	0.5	si	9.17	2.1	0.22	45.1	790	1.54	825	700	11300	10.40	3.14	25.90	6.23	644	340
11	V	1.0	si	9.18	2.9	0.77	28.1	1540	2.31	960	920	13700	8.11	2.78	16.35	5.70	560	350
12	V	1.5	si	9.27	2.4	3.26	10.8	1000	1.15	1050	730	15700	11.04	3.74	13.50	9.18	970	400
13	VI	1.0	si	9.89	30.4	5.34	370	1140	12.1	16200	15000	16700	2.40	0.8	14.89	2.53	298	n.d.
14	VII	0.5	si	8.96	1.4	0.27	64.4	1670	9.02	1260	1750	25400	11.20	4.31	8.09	9.7	1210	570
15	VIII	1.0	si	8.06	1.8	0.24	253	2200	88	680	650	2000	0.6	0.87	7.18	1.34	602	n.d.
16	net.	sup.	si	-	-	-	-	10300	6.2	1980	-	37300	7.03	4.38	4.91	20.34	1100	1070
17	sup.	0.8	si	7.90	0.2	0.10	95.2	130	47	n.d.	-	80.5	0.20	0.66	-	3.29	478	n.d.

TABLA III.4 RESULTADOS PROMEDIO DE LOS ANALISIS DE ELEMENTOS SOLUBLES
EN LAS MUESTRAS DEL CEMENTERIO (PPM)

No	Pozo	Prof	Cr extr. H ₂ O	Cr extr. acet. amo	Na ⁺ sol.	K ⁺ sol.	Ca ²⁺ sol.	Mg ²⁺ sol.
1	I	0.40	5000 ± 800	4080 ± 230	171000 ± 54000	25.3 ± 3.9	97 ± 78	14.3 ± 1.6
2	I	0.60	5900 ± 800	-	242000 ± 54000	83.6 ± 3.9	200 ± 78	34 ± 16
3	I	1.00	3800 ± 800	3400 ± 230	193000 ± 54000	187 ± 39	340 ± 78	182 ± 16
4	II	1.50	8300 ± 800	10000 ± 1300	132000 ± 27000	204 ± 39	250 ± 78	14.9 ± 1.6
5	II	2.00	7900 ± 800	7200 ± 1300	192000 ± 54000	29.7 ± 3.9	130 ± 78	10.9 ± 1.6
6	III	0.50	5700 ± 800	4740 ± 230	259000 ± 54000	71.0 ± 3.9	286 ± 78	27.0 ± 1.6
7	III	1.00	10100 ± 800	14300 ± 1400	275000 ± 54000	82.0 ± 3.9	190 ± 110	30 ± 16
8	IV	0.25	2640 ± 78	2400 ± 160	73200 ± 5400	286 ± 39	560 ± 78	84 ± 16
9	V	0.20	825 ± 78	810 ± 130	732 ± 54	74.3 ± 3.9	1870 ± 1100	7.4 ± 1.6
10	V	0.50	825 ± 78	700 ± 130	2200 ± 540	45.1 ± 3.9	790 ± 1100	1.54 ± 0.16
11	V	1.0	960 ± 78	920 ± 130	2750 ± 540	28.1 ± 3.9	1540 ± 1100	2.31 ± 0.16
12	V	1.50	1050 ± 78	730 ± 130	2640 ± 540	30.8 ± 3.9	1500 ± 780	3.15 ± 0.16
13	VI	1.00	16200 ± 800	15000 ± 1300	53400 ± 5400	380 ± 39	1140 ± 780	12.1 ± 1.6
14	VII	0.50	1760 ± 330	1750 ± 140	2700 ± 540	64.4 ± 3.9	1670 ± 550	9.02 ± 2.2
15	VIII	1.00	680 ± 78	650 ± 130	2360 ± 540	253 ± 55	2200 ± 1100	88 ± 22
16	-	sup.	1980 ± 230	-	-	-	10300 ± 2500	6.2 ± 0.5
17	-	0.80	n.d.	-	990 ± 280	95.2 ± 3.9	130 ± 15	47.0 ± 2.4

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

679

680

681

682

683

684

685

686

687

688

689

690

691

692

693

694

695

696

697

698

699

700

701

702

703

704

705

706

707

708

709

710

711

712

713

714

715

716

717

718

719

720

721

722

723

724

725

726

727

728

729

730

731

732

733

734

735

736

737

738

739

740

741

742

743

744

745

746

747

748

749

750

751

752

753

754

755

756

757

758

759

760

761

762

763

764

765

766

767

768

769

770

771

772

773

774

775

776

777

778

779

780

781

782

783

784

785

786

787

788

789

790

791

792

793

794

795

796

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

840

841

842

843

844

845

846

847

848

849

850

851

852

853

854

855

856

857

858

859

860

861

862

863

864

865

866

867

868

869

870

871

872

873

874

875

876

877

878

879

880

881

882

883

884

885

886

887

888

889

890

891

892

893

894

895

896

897

898

899

900

901

902

903

904

905

906

907

908

909

910

911

912

913

914

915

916

917

918

919

920

921

922

923

924

925

926

927

928

929

930

931

932

933

934

935

936

937

938

939

940

941

942

943

944

945

946

947

948

949

950

951

952

953

954

955

956

957

958

959

960

961

962

963

964

965

966

967

968

969

970

971

972

973

974

975

976

977

978

979

980

981

982

983

984

985

986

987

988

989

990

991

992

993

994

995

996

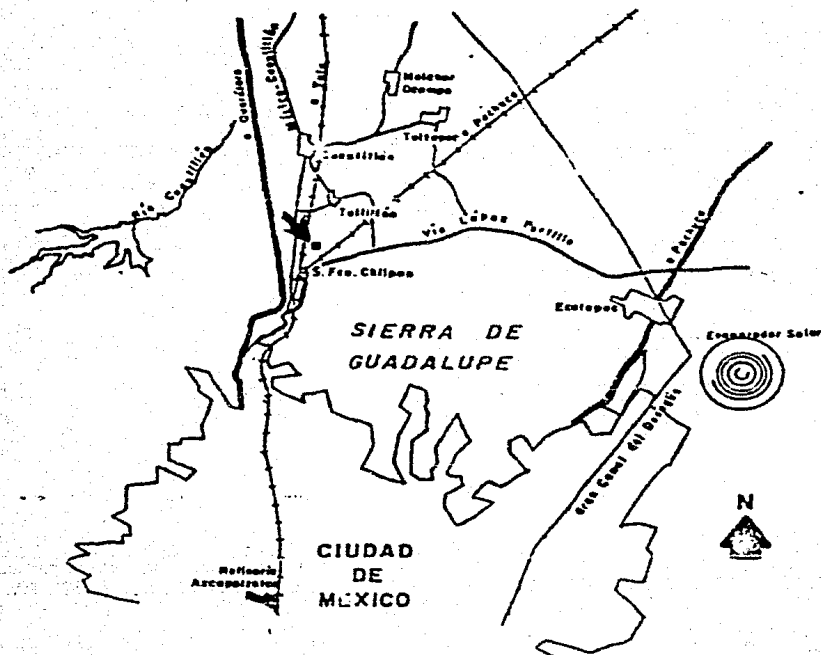
997

998

999

1000

FIG. 1.0
LOCALIZACION DE LA ZONA DE ESTUDIO



REFERENCIAS

- Centro de la zona de estudio
- Asentamiento de población
- Vía de Ferrocarril
- Autopista
- Carretera
- Curso fluvial



FUENTE: Corte Ciudad de México. 1:250,000. INEGI. SPP

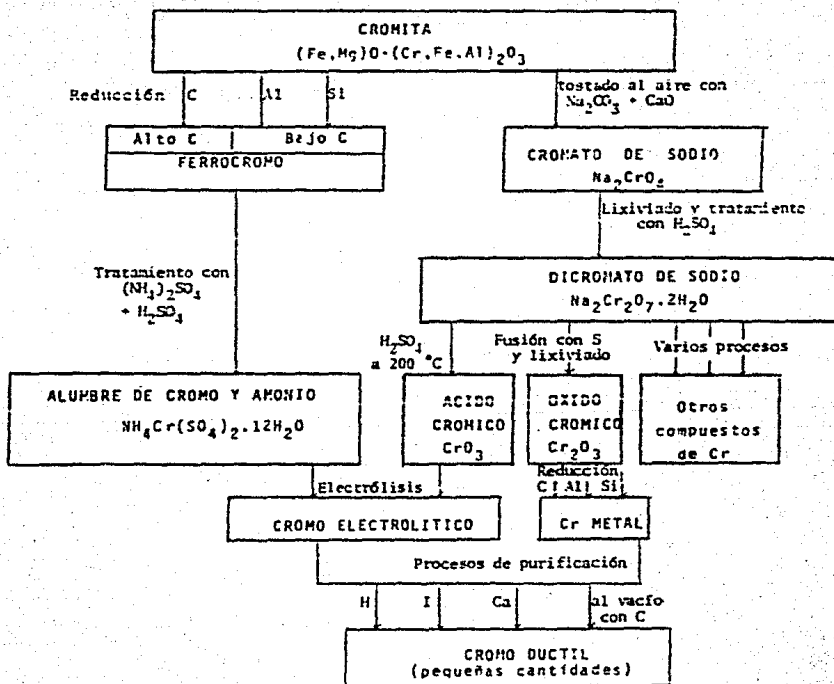


FIG. 1.1 PRODUCCION DE CROMO METALICO Y COMPUESTOS DE CROMO A PARTIR DE LA CROMITA (45)

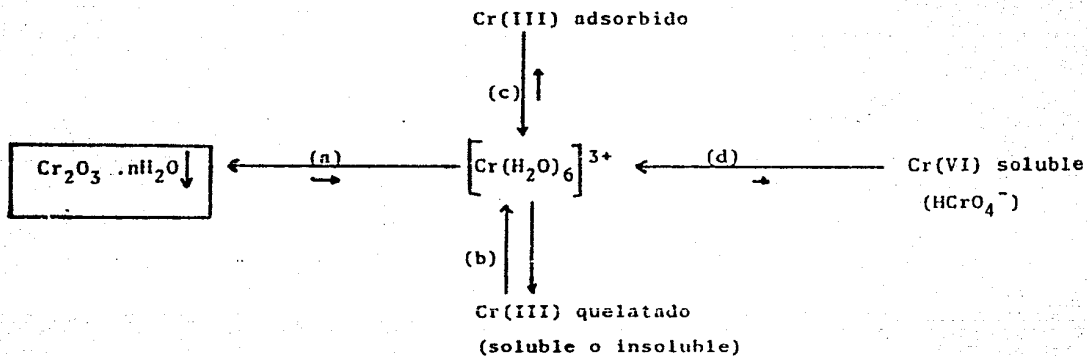


Fig. 1.2 EQUILIBRIO DEL CROMO EN SUELOS
NO CONTAMINADOS

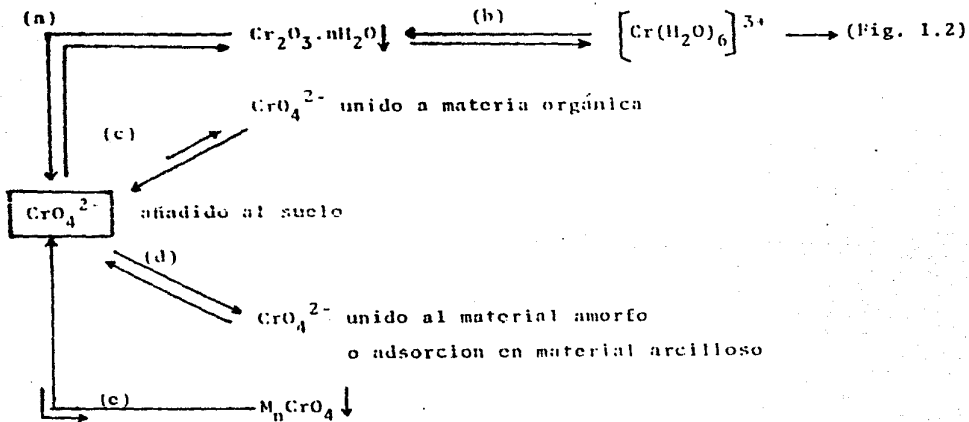


Fig. 1.5 EQUILIBRIO DEL Cr(VI) EN SUELOS CONTAMINADOS

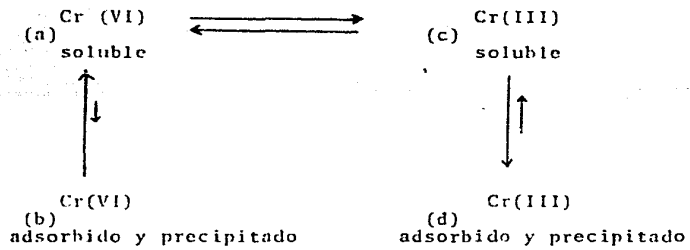


Fig. 1.4 EQUILIBRIO DEL CROMO EN AGUAS NATURALES

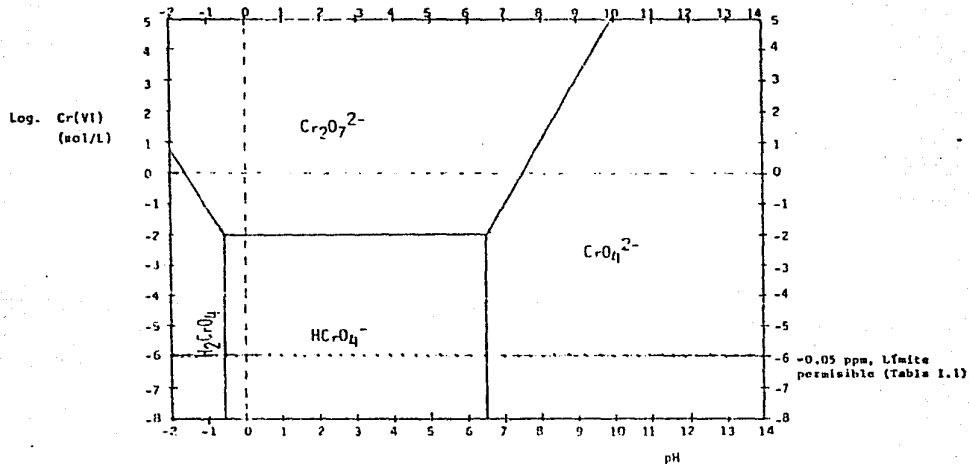


FIG. 1.5 PREDOMINIO DE LAS ESPECIES DEL Cr(VI) EN SOLUCIÓN ACUOSA EN FUNCIÓN DEL pH, A 25 °C

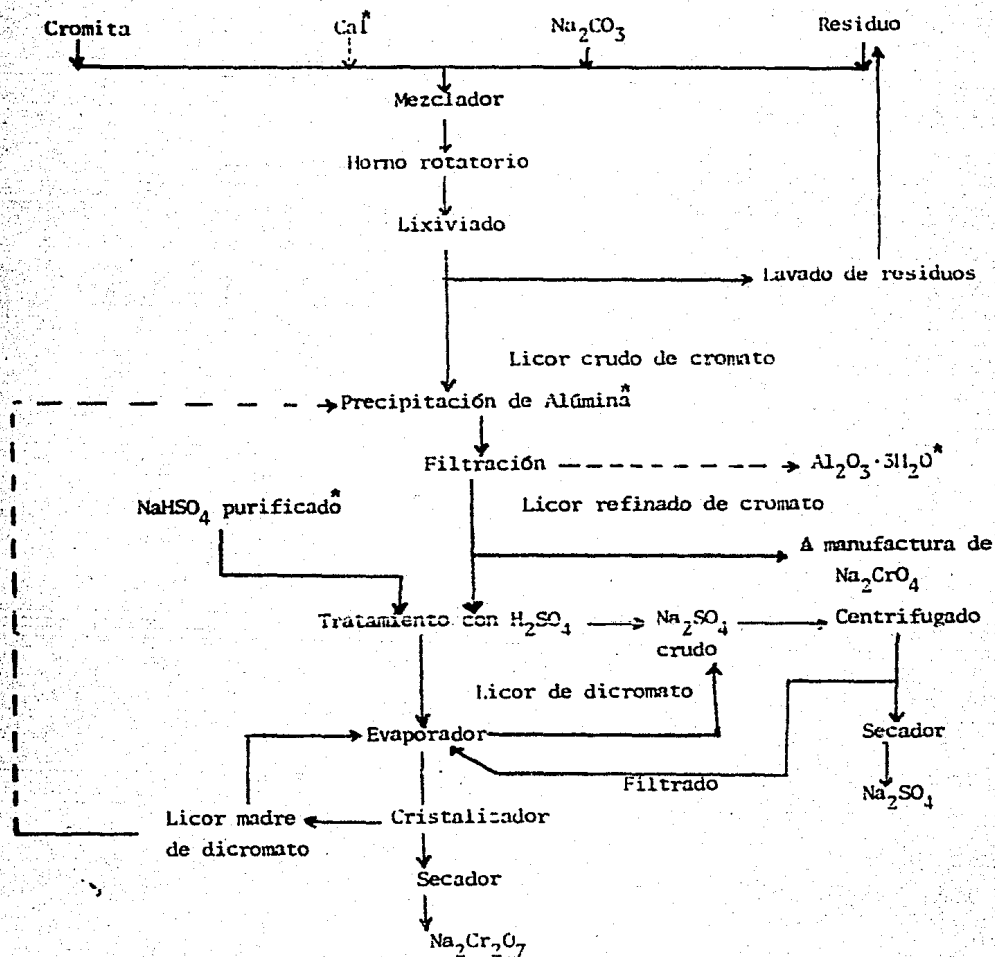
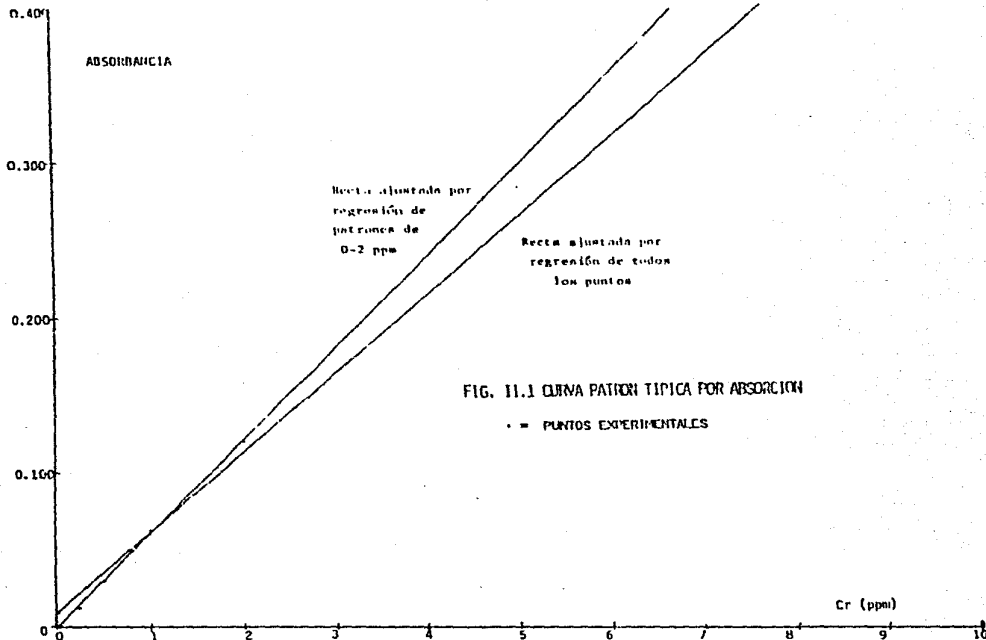


Fig. I.6 PRODUCCION INDUSTRIAL DE CROMATOS Y DICROMATOS A PARTIR DE LA CROMITA (45)

----- y * indican pasos y reactivos opcionales

0.40



ABSORBANCIA

Recta ajustada por
regresión de
patrones de
0-2 ppm

Recta ajustada por
regresión de todos
los puntos

FIG. 11.1 CURVA PATRON TIPICA POR ABSORCION

• = PUNTOS EXPERIMENTALES

Cr (ppm)

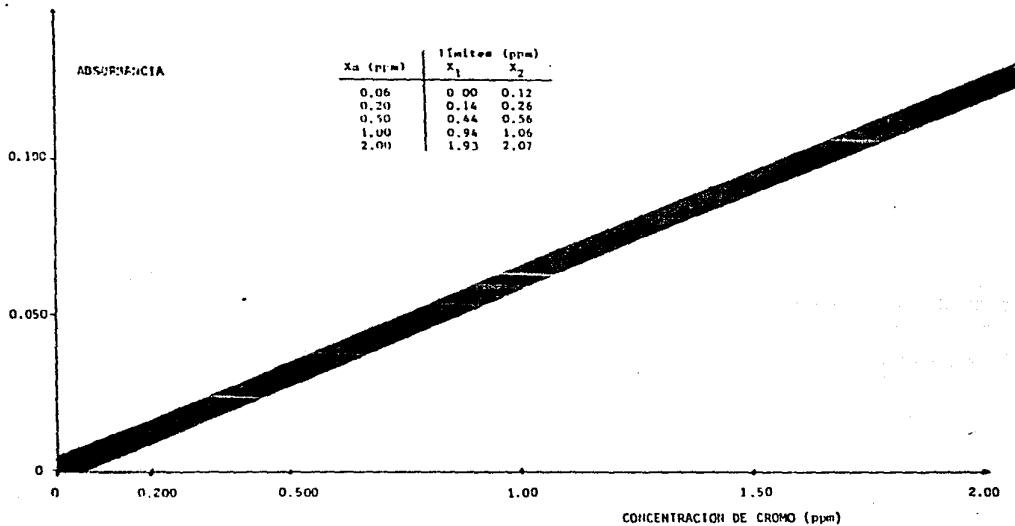


FIG. 11.2a BANDA DE CONFIANZA PARA LA REGRESION DE 0-2 ppm EN LA DETERMINACION DE CROMO POR
ABSORCION ATOMICA

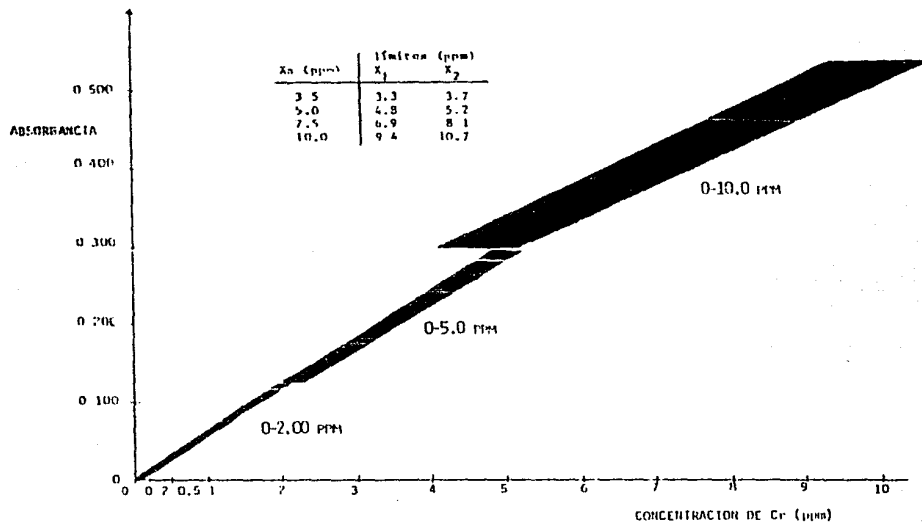


FIG. 11.2a. RANGES DE CONFIANZA EN SEQUENCIAS PARA LAS REGRESIONES EN LA

DETERMINACION DE Cr POR ABSORCION ATOMICA

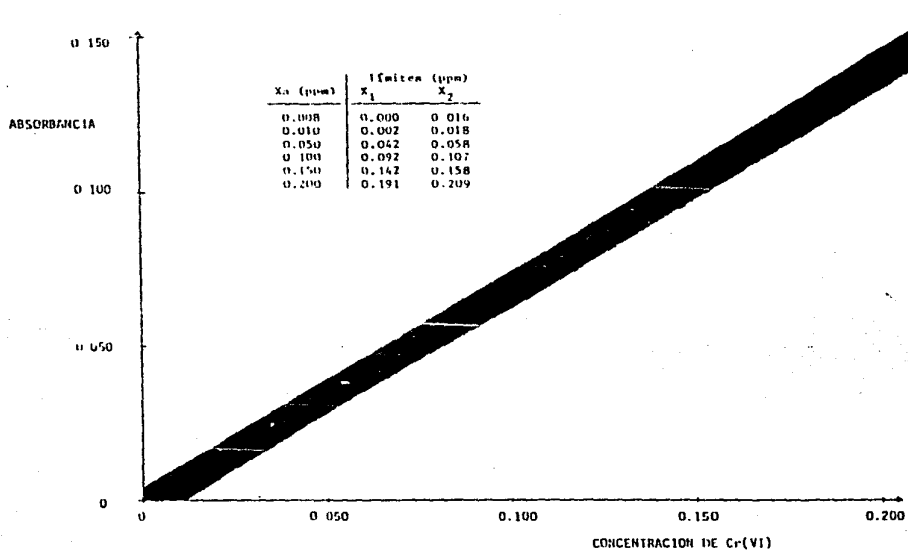
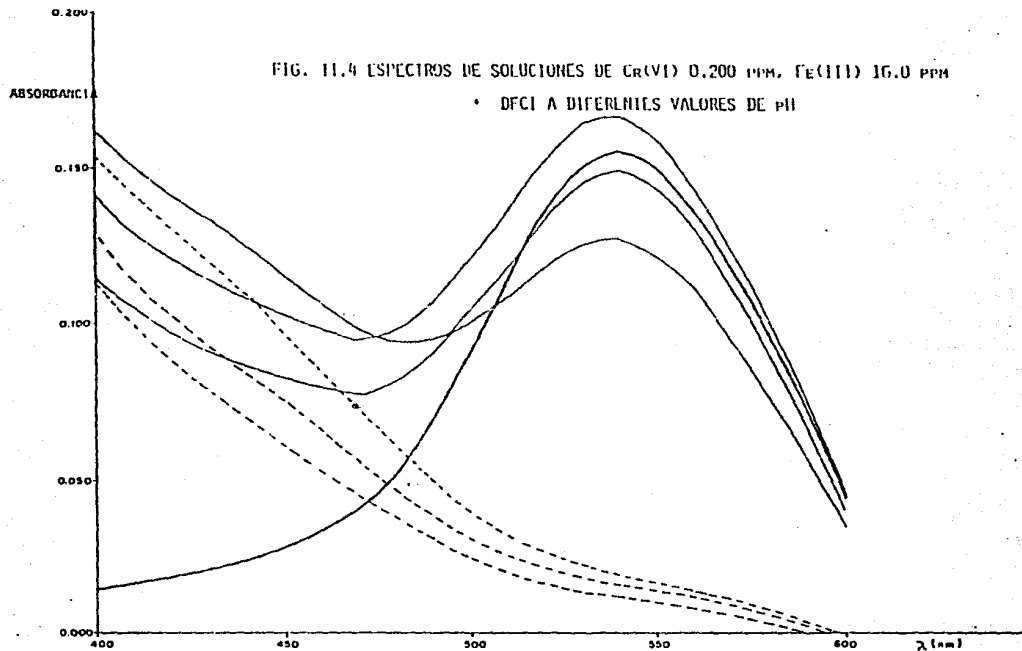
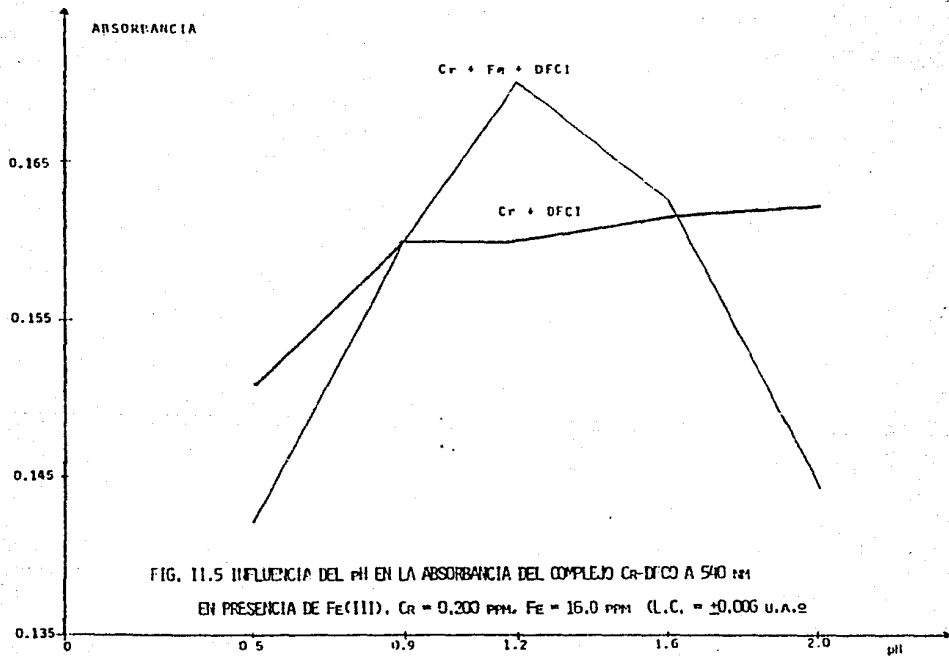


FIG. 11.3 INTERVALO DE CONFIANZA PARA LA REGRESION DE 0-0.2 ppm EN LA DETERMINACION DE Cr(VI) POR ESPECTROFOTOMETRIA





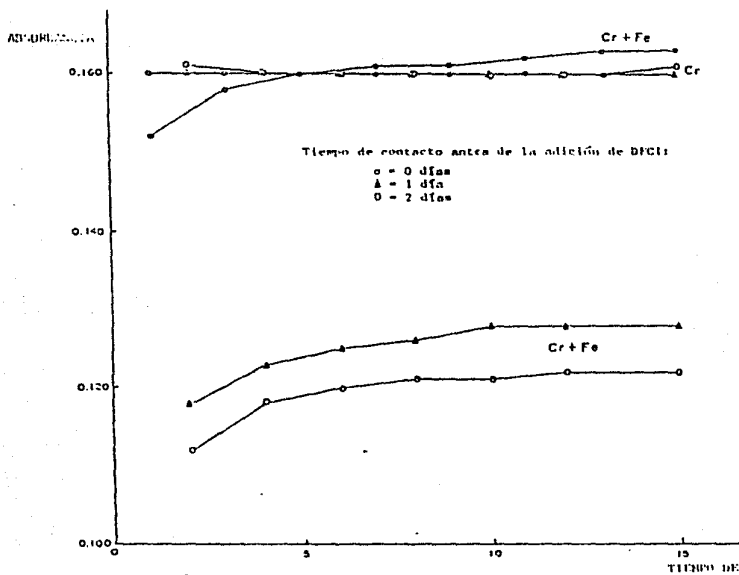


FIG. 11.6 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CONTACTO ENTRE Cr Y Fe Y DEL TIEMPO DE REACCIÓN DESPUÉS DE LA DIFC EN LA ESTABILIDAD DEL COLOR Y LA MAGNITUD DE LA INTERFERENCIA DEL Fe(III). pH = 0,9

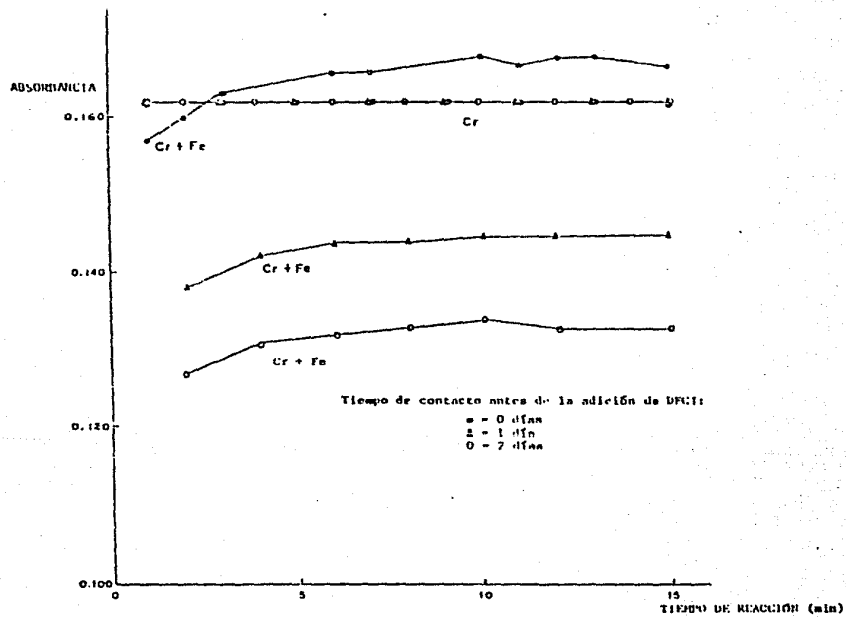


FIG. 11.7 (CONT. A FIG. 11.6) $\mu\text{H} = 1.2$

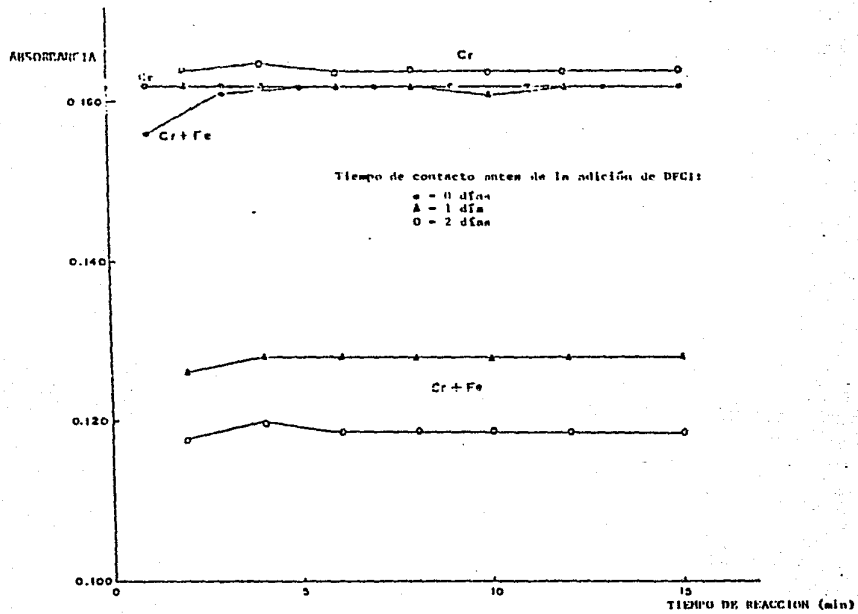
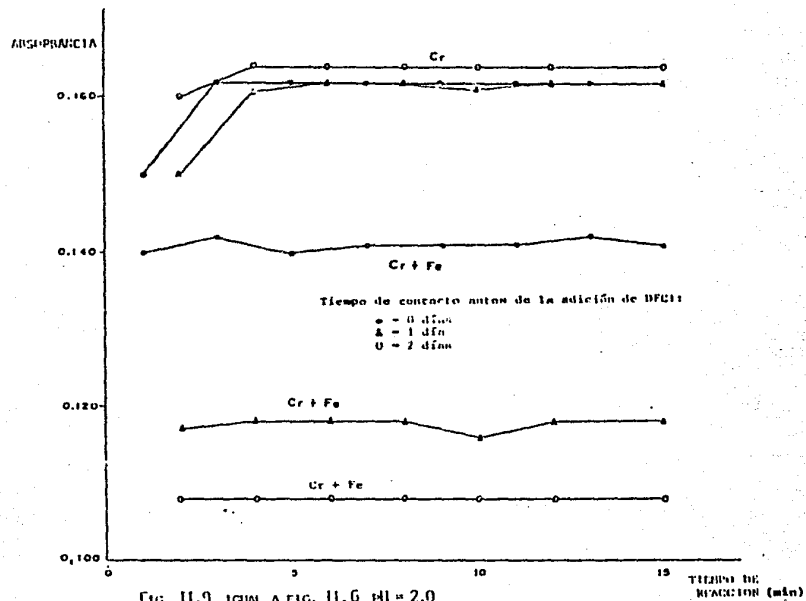
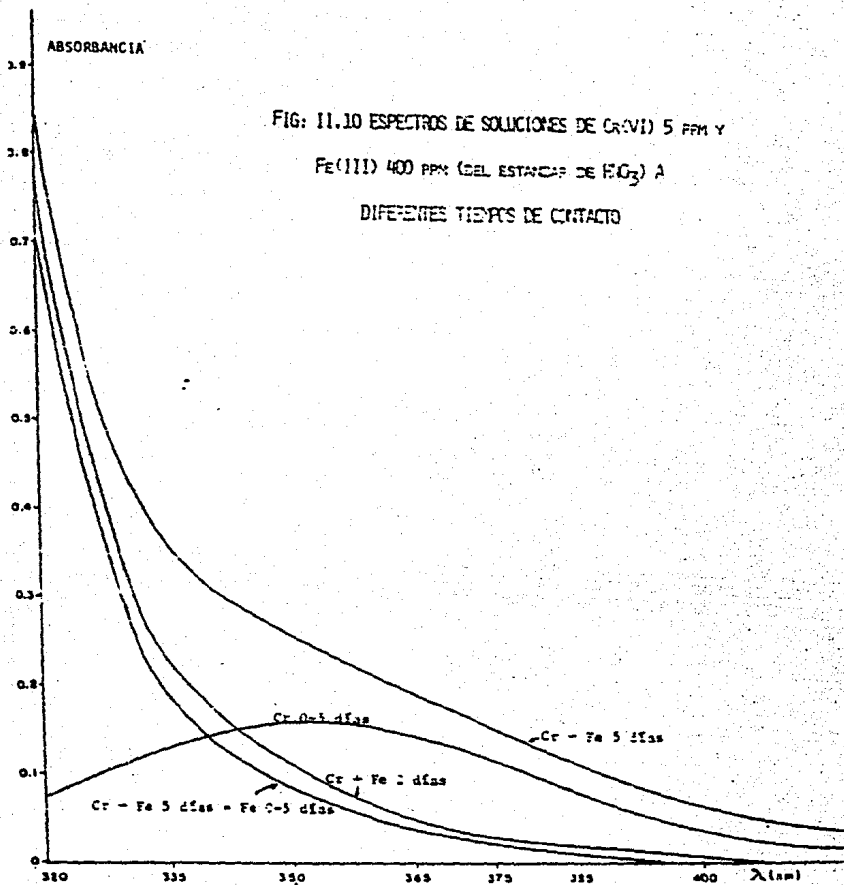
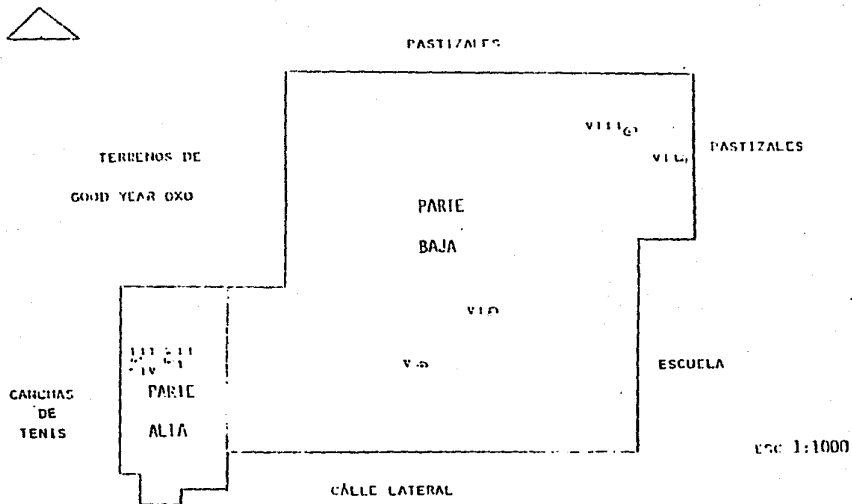


FIG. 11.3 IGUAL A FIG. 11.6 pH = 1.6







PLANTA ORDINARIA

FIG. III.1 LOCALIZACIÓN DE LOS POZOS MUESTREADOS EN EL CEMENTERIO

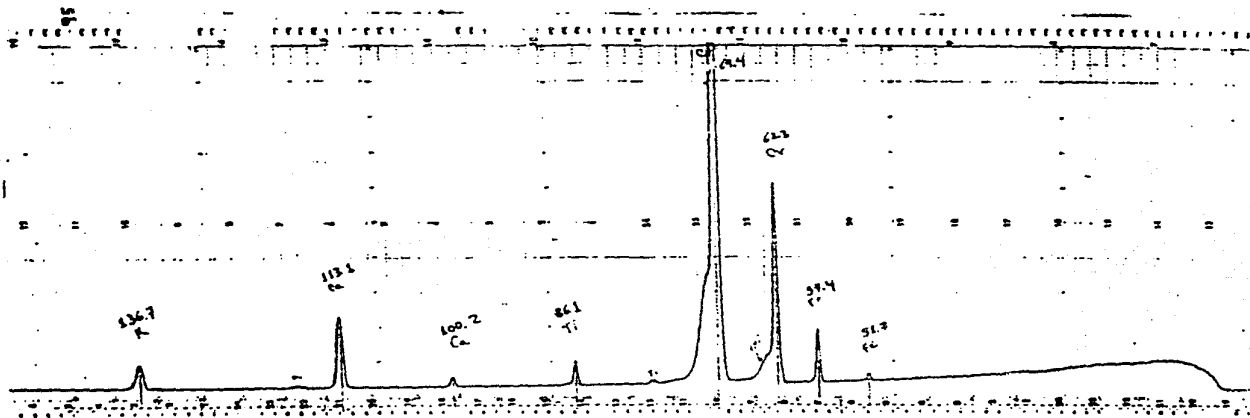
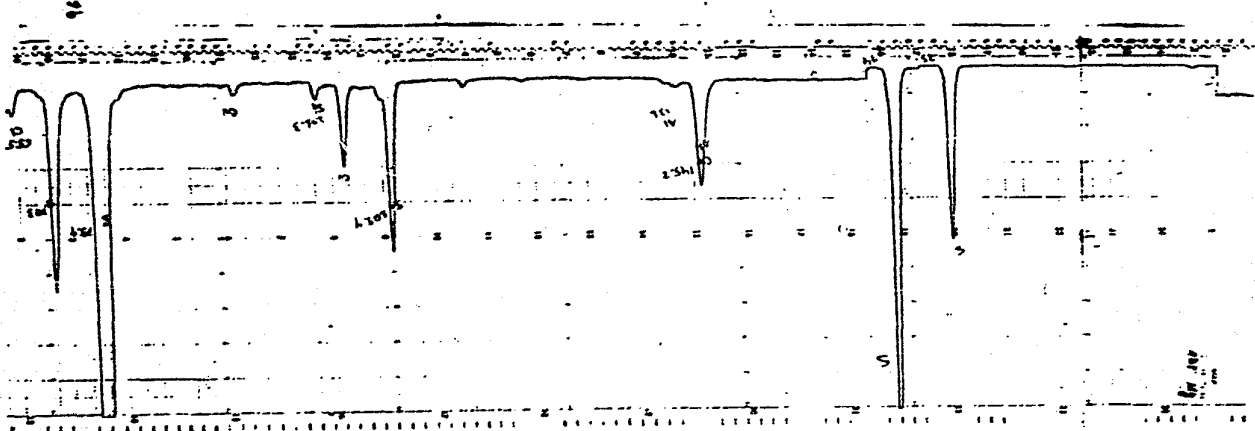


FIG. III.2a ESPECTRO DE RAYOS X PARA ELEMENTOS PESADOS DE UNA MUESTRA DEL CEMENTERIO

PATRON A



PATRON A

FIG. III.2B ESPECTRO DE RAYOS X PARA ELEMENTOS LIGEROS DE UNA MUESTRA DEL CEMENTERIO

FIG. III.2b ESPECTRO DE RAYOS X PARA ELEMENTOS LIGEROS DE UNA MUESTRA DEL CEMENTERIO

PATRON A

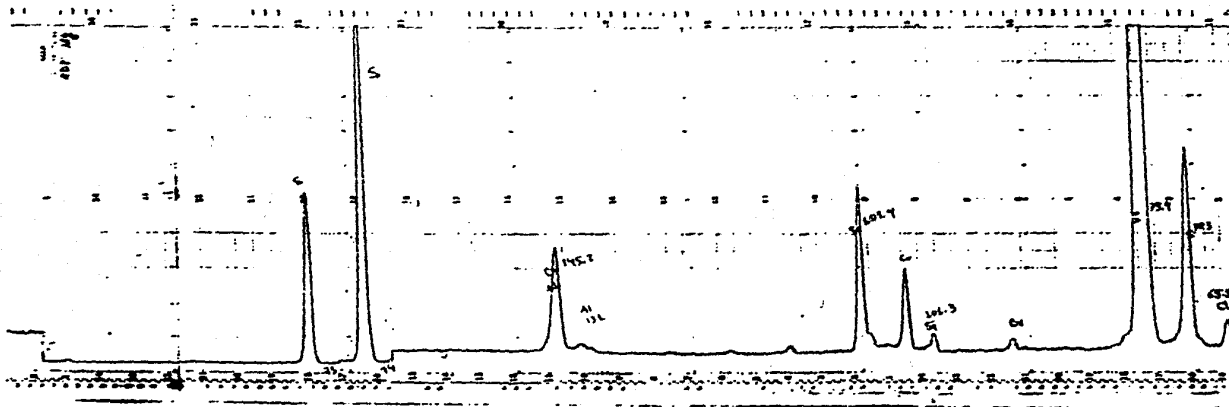
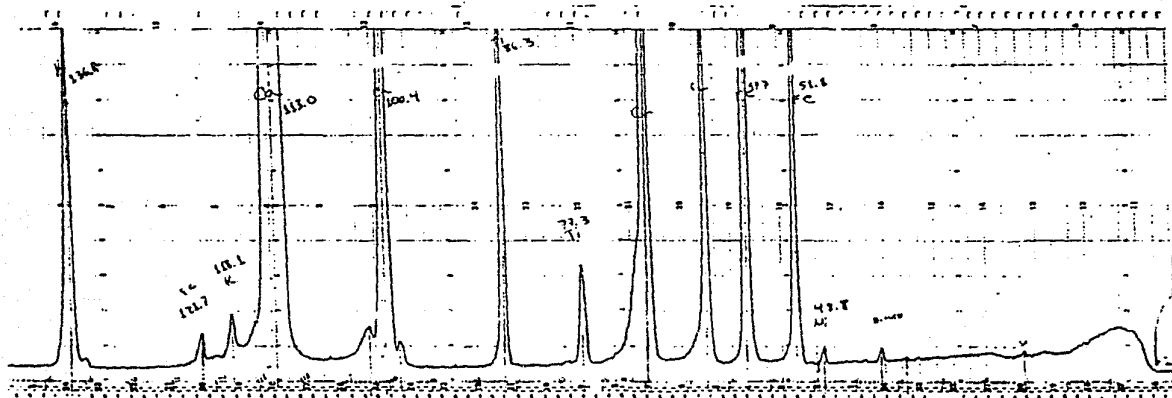


FIG. III.5a ESPECTRO DE RAYOS X PARA ELEMENTOS PESADOS DE UNA MUESTRA DEL CEMENTERIO
PATRON B



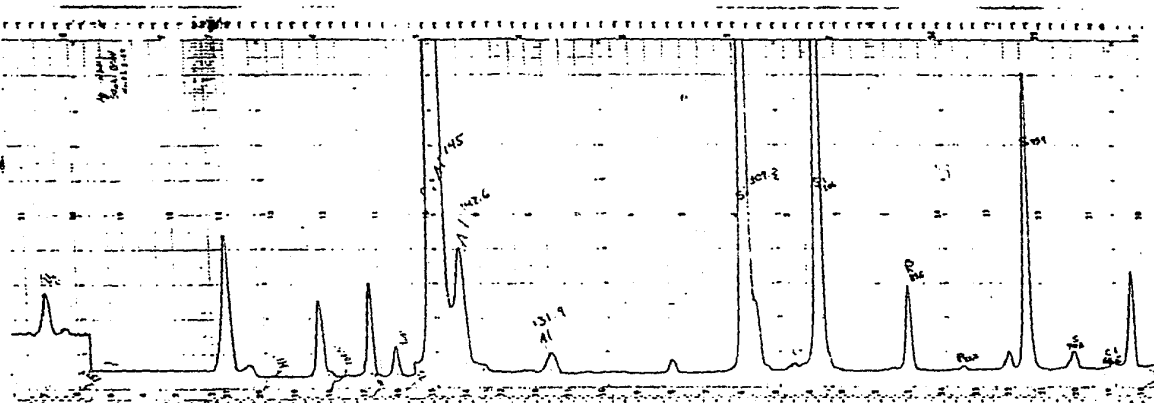


FIG. III.3b ESPECTRO DE RAYOS X PARA ELEMENTOS LIGEROS DE UNA MUESTRA DEL CEMENTERIO

PATRON B

CAPITULO VI**APENDICE**

**Resultados de Análisis de Aguas y Suelos de la Zona
Circundante a la Ex-Planta de Cromatos(38)**

FIG. AP1 DISPERSIÓN DEL CROMO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS (38)

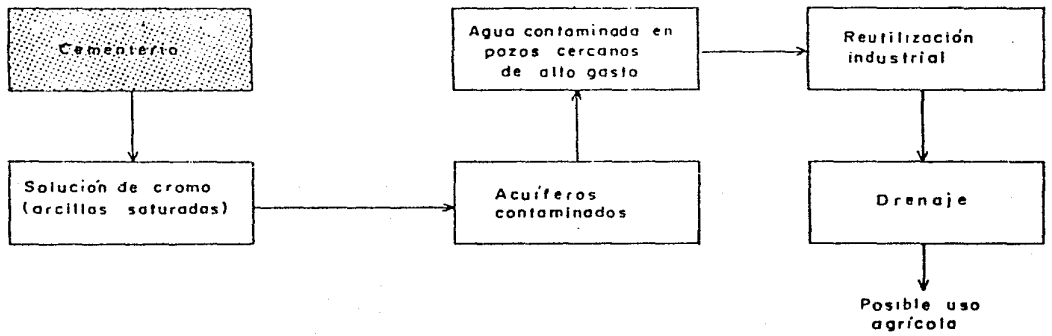
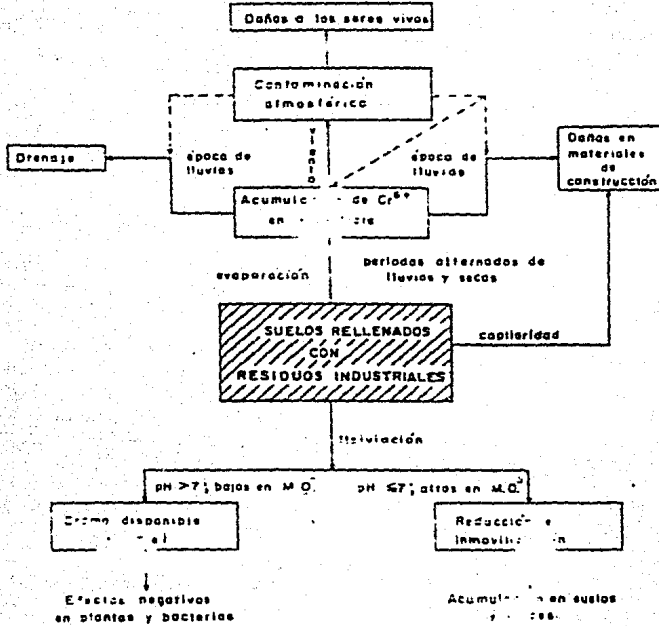


Fig. AP2 DISPERSION DEL CROMO DEPOSITADO EN (38) SUELOS



M.O. = materia orgánica

TABLA N°1 RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE AGUAS SUBTERRANEAS CONTAMINADAS POR Cr VI (399)

MUESTRO	No.	ANALISIS	MUESTRAS											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
			Nov 04 (5)	Dic04	Ene05	Feb05	Mar05	Abr05	Jun05	Jul05	Ago 05	Sep05	Oct05	Nov05
CFE	1	Fe (c)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Cr (b) I	0,581	0,405	1,859	0,485	2,297	0,755	2,064	1,788	2,168	1,868	0,640	2,630
		II	0,50	0,17	1,5	0,9	2,6	0,66	2,6	2,2	2,7	2,4	0,70	2,7
CFE	2	Fe	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Cr I	2,100	0,122	1,96	0,531	1,90	0,263	1,52	1,59	1,85	1,55	0,630	1,66
		II	1,7	0,11	2,2	0,64	2,0	0,20	1,7	1,9	1,2	1,7	0,86	1,6
CFE	3	Fe	-	-	-	0,5	-	0,6	-	1,1	0,85	-	-	-
		Cr I	0,012	0,007	0,010	0,191	0,011	0,008	0,148	-	-	-	-	-
		II	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
CFE	5	Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Cr I	0,631	0,405	0,691	0,954	0,879	1,01	0,055	0,819	2,20	0,905	1,09	1,24
		II	0,52	0,62	0,59	0,77	0,82	0,79	-	0,98	1,2	1,1	1,5	1,1
CFE	8	Fe	X ^(d)	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Cr I	X	0,262	0,019	0,033	0,060	0,035	0,031	0,033	0,034	0,010	-	0,036
		II	X	0,41	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-

(a) Límite de detección Fe(III) = 0.01 ppm

(b) Cr I) por espectrofotometría. Lím. Det. 0.008 ppa

(b) Cr II) por absorción atómica. Lím. Det. 0.09 ppm

(c) - = no detectado

(d) X = no determinado

TABLA N°1. CONR. RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE AGUAS SUBTERRANEAS CONTAMINADAS POR CR VI⁽³⁸⁾.

U SOURCE	No. POZO	ANALISIS	MUESTRAS											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
			Nov 84	Dic. 84	Ene. 85	Feb 85	Mar 85	Abr 85	Jun 85	Jul 85	Ago 85	Sep 85	Oct 85	Nov 85
GOOD YEAR	1	Fe (a)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,19	-	0,25
		Cr (b)	0,01	0,019	0,025	0,023	0,046	0,037	0,053	0,061	0,019	X(1)	0,108	-
GOOD YEAR	2	Fe	0,8	0,5	0,6	-	0,1	0,6	-	-	1,58	-	-	-
		Cr	5,11	7,97	0,139	X	6,49	6,31	6,64	8,95	6,72	7,91	5,57	2,09
GOOD YEAR	3	Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Cr	0,297	0,116	0,165	0,309	0,330	0,316	0,271	0,240	0,287	0,269	0,189	0,211
LUCAVA	URICO	Fe	-	X	X	X	X	X	-	0,26	-	-	-	-
		Cr	X	X	X	X	X	X	0,121	0,036	-	0,162	0,057	0,066
RESISTO	2	Fe	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-
		Cr	X	X	X	X	X	X	0,029	0,060	0,067	0,066	0,060	0,066

(a) Límite de detección Fe(III) = 0,01 ppm

(b) Cr (I), a espectrofotometría. Límite de detección 0,008 ppm

(c) por absorción atómica. Límite de detección 0,01 ppm

(-) = no detectada

(X) = no determinada

RESULTADOS SUELOS (38)

TABLA NO. AP2

Fecha de muestreo - E-15 de enero de 1955.

ESTRATO	LUGAR Y PROFUNDIDAD (cm)	COND. CTIV. PAB. MOHS-1 CM-1	PH SUELO (1:1)	PORES. COA. COC.	C. (M) DIS. UTILIZ. (cm)	N. EXTRAIBO (mg. por 100g)	Fe EXTRAIBO (mg. por 100g)
VI	1(0-20)	0.25	7.7	"	50	2.15	50
VI	1(40-50)	0.25	7.7	"	50	2.15	50
VI	1(80-20)	0.25	7.7	"	50	2.15	50
VI	2(0-20)	0.25	7.7	"	50	2.15	50
VI	2(40-50)	0.25	7.7	"	50	2.15	50
VI	2(80-20)	0.25	7.7	"	50	2.15	50
VI	3(0-20)	0.41	7.1	"	50	13.75	50
VI	3(40-50)	0.58	7.0	"	50	13.75	50
VI	3(80-20)	0.52	7.7	"	50	13.75	50
I	4(0-20)	0.23	7.7	"	50	2.15	50
I	4(40-50)	0.25	7.7	"	50	2.15	50
I	4(80-20)	0.25	7.5	"	50	2.15	50
I	5(0-20)	0.30	7.5	"	50	2.15	50
I	7(0-20)	0.34	7.2	"	50	2.15	50
I	7(40-50)	0.26	7.7	"	50	1.02	50
I	8(0-20)	0.24	7.7	"	50	1.02	50
I	7(45-50)	0.25	7.1	"	50	1.02	50
VI	9(0-20)	0.30	7.5	"	50	1.02	50
VI	9(40-50)	0.22	7.1	"	50	1.02	50
VI	10(0-20)	0.55	7.3	"	50	1.02	50
VI	10(40-50)	0.48	7.3	"	50	1.02	50
I	11(0-20)	0.23	7.4	"	50	1.02	50
I	11(40-50)	0.16	7.5	"	50	1.02	50
I	11(80-20)	0.18	7.8	"	50	2.4	50
I	12(0-20)	0.35	7.7	"	50	5.4	50
I	12(40-50)	0.23	7.7	"	50	2.16	50
VI	13(0-20)	0.64	7.0	"	50	2.16	50
VI	13(40-50)	0.55	7.3	"	50	3.24	50
V	14(0-20)	0.28	7.5	"	50	5.0	50
V	14(40-50)	0.27	7.9	"	50	5.0	50
IV	15(0-20)	0.32	7.5	"	50	5.0	50
IV	15(40-50)	1.23	7.0	"	50	2.16	50
IV	16(0-20)	1.2	7.1	"	50	2.12	50
IV	17(0-20)	0.28	7.2	"	50	1.02	50
IV	17(40-50)	0.2	7.1	"	50	1.02	50
IV	18(0-20)	0.22	7.7	"	50	2.1	50
IV	18(40-50)	0.22	7.6	"	50	1.05	50
IV	19(0-20)	0.21	7.7	"	50	1.15	50
IV	19(40-50)	0.17	7.0	"	50	1.32	50
IV	20(0-20)	0.77	7.2	"	50	2.15	50
IV	20(40-50)	0.49	7.3	"	50	1.02	50
IV	21(0-20)	0.45	7.4	"	50	5.0	50
IV	21(40-50)	0.35	7.2	"	50	1.02	50
IV	22(0-20)	0.43	7.4	"	50	2.16	50
IV	22(40-50)	0.32	7.0	"	50	12.06	50
IV	23(0-20)	0.33	7.0	"	1.02	2.16	50
IV	23(40-50)	0.24	7.5	"	1.02	1.02	50

RESULTADOS SUELOS (38)

TABLA No. AP2 (CONTINUACION)

ESTRATOS	LUGAR Y PROFUNDIDAD CM	CONDUCTIVIDAD NOMMS-1 CM-1	pH SUELO AGUA (± 5)	PRESENCIA CO ₃ =	Cr- (VI) DISPONIBLE ppm	Mn EXTRAIDO ACETATO DE NH ₄ ppm	Fe EXTRAIDO ACETATO DE NH ₄ ppm
IV	24(0-20)	0.24	7.0	"	ND	1.08	ND
IV	26(40-50)	0.31	8.1	"	ND	1.03	ND
IV	25(0-20)	0.71	7.6	"	ND	4.32	ND
IV	25(40-50)	0.54	7.5	"	ND	6.27	ND
IV	25(0-20)	0.21	8.1	"	ND	1.02	ND
IV	25(0-20)	1.04	8.1	"	ND	ND	ND
IV	27(0-20)	0.62	7.9	"	12.3	1.08	ND
IV	28(0-20)	0.72	7.9	"	ND	1.05	ND
IV	28(40-50)	0.35	8.4	-	ND	ND	ND
VI	29(0-20)	0.43	7.6	"	ND	2.15	ND
VI	29(40-50)	0.25	8.4	"	ND	ND	ND
VI	30(0-20)	0.12	7.9	-	ND	ND	ND
VI	30(40-50)	0.10	7.7	-	ND	2.15	ND
VI	31(0-20)	0.20	7.3	-	ND	4.32	ND
VI	31(40-50)	0.19	8.0	-	ND	ND	ND
VI	32(0-20)	0.22	8.5	"	2200	ND	ND
VI	32(40-50)	1.75	8.7	"	1280	ND	ND
VI	33(0-20)	9.63	7.8	"	2430	1.08	ND
VI	33(0-20)	1.15	7.9	-	215	ND	ND
VI	33(1 m)	0.49	8.7	"	108	ND	ND
VI	34(0-20)	0.23	7.4	-	ND	11.55	ND
VI	34(1 m)	0.32	7.9	"	ND	1.08	ND
VI	35(1 m)	0.22	7.3	-	ND	2.15	ND
VI	36(0-15)	1.50	8.7	-	1296	ND	ND
VI	36(30-50)	0.55	8.8	-	215	ND	ND
VI	36(1 m)	0.92	9.6	"	270	ND	ND
VI	37(0-20)	3.53	11.1	"	ND	ND	2.15
VI	37(40-50)	0.53	8.9	-	ND	ND	ND
VI	38(1 m)	0.10	8.5	"	ND	1.11	ND
VI	39(0-20)	0.87	8.5	"	108	ND	ND
VI	39(40-50)	0.45	8.5	"	21.5	ND	ND
VI	40(0-20)	0.75	8.4	"	22.4	ND	ND
VI	40(40-50)	0.55	7.7	"	1.08	ND	ND
VI	41(0-20)	0.7	8.3	"	ND	1.05	ND
VI	41(40-50)	0.5	9.1	"	ND	ND	ND
VI	42(0-20)	0.52	9.4	"	ND	2.25	ND
VI	42(40-50)	0.23	8.4	"	ND	1.05	ND
VI	43(0-20)	0.32	8.0	"	ND	2.15	ND
VI	43(40-50)	0.55	9.4	"	ND	ND	ND
VI	44(0-20)	0.55	8.1	"	ND	1.25	ND
VI	44(40-50)	0.39	8.4	"	ND	ND	ND
VI	45(0-20)	1.31	7.5	"	ND	ND	ND
VI	45(40-50)	1.22	9.5	"	ND	ND	ND
VI	46(0-20)	0.27	7.0	-	ND	1.08	ND
VI	46(40-50)	0.38	6.7	"	ND	2.15	ND
VI	47(0-10)	0.47	9.2	"	ND	ND	ND
VI	47(40-50)	0.53	9.4	"	ND	ND	ND

RESULTADOS SUELOS (38)

TABLA AP2 (cont.)

ESTRATOS	LUGAR Y PROFUNDIDAD CM	CONDUCTIVIDAD MOHMS-1 CM-1	pH SUELO AGUA (1:5)	PRESENCIA CO ₃ ⁼⁼	Cr (VI) DISPONIBLE ppm	Mn EXTRAIDO ACETATO DE NH ₄ ppm	Fe EXTRAIDO ACETATO DE NH ₄ ppm
III	48(0-20)	1.92	8.2	"	21.6	ND	ND
III	48(40-52)	1.37	8.5	"	ND	ND	ND
VI	49(0-20)	2.22	8.1	"	ND	1.78	ND
VI	49(40-50)	0.62	8.4	"	ND	ND	ND
VI	50(0-20)	0.12	3.0	-	ND	ND	ND
VI	50(40-50)	0.23	3.2	-	ND*	2.16	ND
VI	50(10)	2.09	7.9	"	ND	ND	ND
VI	51(0-20)	0.46	8.1	"	ND	4.32	ND
VI	51(40-50)	0.42	7.7	"	ND	4.32	ND
VI	52(0-20)	2.3	8.6	"	ND	ND	ND
VI	52(40-50)	1.48	3.0	"	ND	2.16	ND
VI	53(0-20)	0.36	7.6	-	ND	4.32	ND
VI	53(40-50)	0.5	3.0	"	ND	ND	ND
VI	54(0-20)	0.29	8.6	"	ND	3.24	ND
VI	54(40-50)	0.2	7.9	"	ND	ND	ND
V	55(0-20)	0.57	9.5	"	ND	ND	ND
V	55(40-50)	0.88	9.1	"	ND	ND	ND
V	56(0-20)	0.15	3.6	"	ND	ND	ND
V	56(40-50)	0.27	9.1	"	ND	ND	ND
VI	57(0-20)	0.21	6.6	-	ND	2.16	1.08
VI	57(40-50)	0.12	5.9	-	ND	10.8	ND
VI	58(0-20)	0.52	7.5	"	ND	6.48	ND
VI	58(40-50)	0.35	8.2	"	16.2	1.3	ND
VI	59(0-20)	0.33	3.1	"	ND	3.24	ND
VI	59(40-50)	0.22	7.5	"	ND	1.08	ND
VI	60(0-20)	0.67	8.3	"	ND	1.08	ND
VI	60(40-52)	0.59	3.2	"	ND	1.28	ND

CAPITULO VII
REFERENCIAS

- 1) Adam J. y Pribil R. (1974) Extractions with long-chain amines - VIII. Colorimetric determination of chromium(VI) with diphenylcarbazide. *Talanta* 21 616-8.
- 2) Gogeman H. y Chao A.S.Y. (1975) An atomic absorption method for the determination of 20 elements in lake sediments after acid digestion. *Anal. Chin. Acta* 82 61-6.
- 3) Allen T.L. (1958) Microdeterminations of chromium with 1,5-diphenylcarbohydrazide. *Anal. Chem.* 30 447-50.
- 4) APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association) y WPCF (Water Pollution Control Federation) (1977) Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, Washington, 13th Ed. pp. 155-7, 426, 427.
- 5) APHA, AWWA y WPCF (1980) Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, Washington, 15th Ed. pp. 152-5, 187-90.
- 6) APHA, AWWA y WPCF (1981) Selected analytical methods approved and cited by the United States Environmental

- Protection Agency (supplement to the fifth edition of "Standard methods for the examination of water and wastewater"). APHA, AWWA y WPCF, USA pp. 56, 517, "20.
- 7) Arpadjan S. y Krivan V. (1986)
Preatonization separation of chromium (III) from chromium (VI) in the graphite furnace. Anal. Chem. **58** 2611-4.
- 8) Aubert H. y Pinta M. (1977) Trace elements in soils (Developments in Soil Science 7). Elsevier Scientific, Los Falsos Bajos. pp. 166-73.
- 9) Baez P., Rosas P., Belmont D., Gonzalez G. y Gomez B. (1977) Determinacion de cromo en dos poblaciones humanas no ocupacionalmente expuestas. An. Inst. Biol. Univ. Nat. Auton. Mex. **48**, Ser. Biol. Exp. 77-93.
- 10) Balt S. y Van Dalen E. (1963) The reactions of diphenylcarbazide and diphenylcarbazone with cations. Part IV. Cations of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn and Pb. Anal. Chim. Acta **29**, 466-71.
- 11) Barnett V. (1984) Elements in sampling theory. Hodder Stoughton, Londres.
- 12) Bartlett R. y James B. (1979)
Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. J. Environ. Qual. **8**(1) 31-5.
- 13) Bartlett R.J. y Kimble J.M. (1976)
Behavior of Chromium in soils. a.I. Trivalent forms. J. Environ. Qual. **5** (4) 379-82.
b. II. Hexavalent forms. J. Environ. Qual. **5**(4) 383-6.
- 14) Bauer E.L. (1974) Manual de estadística para químicos, alhambra, Madrid.
- 15) Biczok I. (1964) Concrete corrosion, Concrete protection, Akademiai Kiado, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest.
- 16) Black C.A., Evans D.D., White J.L., Ensminger L.E. y Clark F.E. (1945) Methods of soil analysis. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA (Agronomy Series No. 9). pp. 952-8.
- 17) Bornemisza E. (1982) Introducción a la química de suelos. Se cretario General de la Organización de los Estados

Americanos (OEA). Washington.

- 18) Bower N.W. y Ingle J.D. (Jr) (1979) Precision of flame atomic absorption spectrophotometric measurements of aluminum, chromium, cobalt, europium, lead, manganese, nickel, potassium, selenium, silicon, titanium and vanadium. Anal. Chem. 51 (1) 72-6.
- 19) Burelli F.P. et Ecrement F. (1969) La détermination du chrome dans les eaux par spectrophotométrie d'absorption atomique. Chimie Analytique 51 (11) 561-6.
- 20) Cary E.E. y Olson O.E. (1975) Atomic absorption spectrophotometric determination of chromium in plants. Journal of the ADAC 58 (3) 433-5.
- 21) Cotton F.A. y Wilkinson G. (1973) Química inorgánica avanzada, Limusa-Wiley, México. pp. 851-65.
- 22) Czernin W. (1980) Consent chemistry and physics for civil engineers, G. Godwin, Pemberton road, Londres.
- 23) Chau Y.-K., Sim S.-S. y Wong Y.-H. (1968) Determination of chromium by atomic absorption spectrophotometry of chromium acetylacetonate. Determination of chromium in sea water. Anal. Chin. Acta. 43 13-B.
- 24) Dellien M., Hall F.M. y Hepler L.G. (1976) Chromium, molybdenum, and tungsten: thermodynamic properties, chemical equilibria, and standard potentials. Chemical Reviews 76 (3) 283-95.
- 25) Deltonbe E., De Zoubov N. et Pourbaix H. (1963) Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C, Gauthier-Villars, Paris. pp. 256-71.
- 26) Donaldson E.M. (1980) Determination of chromium in ores, rocks and related materials, iron, steel and non-ferrous alloys by atomic-absorption spectrophotometry after separation by tribenzylaminechloroform extraction. Talanta 27 779-86.
- 27) Draper N.R. y Smith H. (1981) Applied regression analysis, John Wiley, New York. pp. 1-69.
- 28) Dux J.F. (1986) Handbook of quality assurance for the analytical chemistry laboratory, Van Nostrand Reinhold, New York. pp. 7-17, 36-40, 49-51.

- 29) Espenson J.H. y Helzer S.R. (1969) Kinetic studies on the 1:1 complex of iron(III) and chromate ions in perchloric acid solution. Inorganic Chemistry **8** (5) 1051-3.
- 30) Feldman F.J. y Purdy W.C. (1965) The atomic absorption spectroscopy of chromium. Anal. Chim. Acta. **33** 273-8.
- 31) Fields M. y Claridge G.C. (1975) Allochane, Springer-Verlag, Nueva York.
- 32) Frennesson S.-A., Beattie J.K., y Haight G.P. Jr. (1968) Mechanism of formation of hydrosen chromatophosphate (2-). J. Amer. Chem. Soc. **90** 6018-22.
- 33) Furman N.H. (Editor) (1975) Standard methods of chemical analysis, Vol. 1 The elements, Robert E. Krieger, Huntington, pp. 356-9.
- 34) Grove J.H. y Ellis B.G. (1980) Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. Soil Sci. Soc. Am. J., Division S-2-Soil Chemistry. **44** 238-42.
- 35) Gullon A. (1971) Introducción a la estadística aplicada, Alhambra, Madrid, pp. 36-49 y 130-7.
- 36) Gutiérrez M.E. (1982) Estudio del contenido de iones inorgánicos y sus interacciones en suelos y plantas de los distritos de riego 03 y 88, México. Tesis (maestría en química) UNAM.
- 37) Gutiérrez M.E., Castillo S. y Bocco G. (1985) Estudio de monitoreo y evaluación del saneamiento industrial de los Cuernavaca de México, S.A., en Ixtitlán, Edo. de México, primera etapa, Instituto de Geografía-Facultad de Química, UNAM, México.
- 38) Gutiérrez M.E., Bocco G. y Castillo S. (1986) Contaminación por cromo en el norte de la Ciudad de México. Un enfoque interdisciplinario, Boletín del Instituto de Geografía UNAM, México. **16** 77-125.
- 39) Haight G.P., Richardson D.C. and Coburn N.H. (1964) A spectrophotometric study of equilibria involving nonnuclear chromium (VI) species in solutions of various acids. Inorg. Chem. **3** (12) 1777-80.
- 40) Hesse P.R. (1971) A textbook of soil

- Chemical analysis, John Murray, Londres, p. 377.
- 41) Holloway F. (1952) A spectrophotometric study of chromate-phosphate complexes in solution. J. Amer. Chem. Soc. 74 224-7.
- 42) Jackson M.L. (1982) Análisis químicos de suelos, Onesa, Barcelona, 4a Ed. p.375.
- 43) James B. y Bartlett R.J. (1983) Behavior of chromium in soils. a. Vi. Interaction between oxidation, reduction and organic complexation. J. Environ. Qual. 12 (2) 173-6.
b. VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. J. Environ. Qual. 12 (2) 177-81.
- 44) Jolly S.C. (1963) Official, standardized and recommended methods of analysis, W. Herfer, Cambridge pp. 212-4.
- 45) Kirk y Othmer (1979) Encyclopedia of chemical technology, 3rd. Ed. John Wiley, Nueva York. Vol. 6, pp. 54-120.
- 46) Krzyżsiak E. (1981) Introducción a la estadística matemática. Principios y métodos, Alhambra, Madrid.
- 47) Lorins D.H. y Rantala R.T.J. (1977) Geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter, Fisheries and Marine Services, Services des Pêches et des Sciences de la Mer, Dartmouth, Nueva Escocia. Tech. Report Nr. 700, pp. 22-6.
- 48) Mandel J. y Linning F.J. (1957) Study of accuracy in chemical analysis using linear calibration curves. Anal. Chem. 29 (5) 743-9.
- 49) Marchart H. (1964) Über die reaktion von chrom mit diphenylcarbazid und diphenylcarbazon. Anal. Chim. Acta. 32 11-7.
- 50) Mason J.G., Kowalak A.D. y Tussle R.M. (1970) The kinetics of the chromium(VI) - arsenic(III) reaction. II. Dihydrogen phosphate - hydrogen phosphate buffer solutions. Inorganic Chemistry 9 (4) 847-50.
- 51) Miller I. y Freund J.E. (1965) Probability and statistics for engineers, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

- 52) Moeller T. (1952) Inorganic Chemistry. John Wiley, Nueva York.
- 53) Morvedt J. (editor) (1972) Micronutrients in agriculture, Soil Science Society for America, USA.
- 54) NRCC/CNRC (National Research Council of Canada) (1976) Effects of chromium in the Canadian environment, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Ottawa.
- 55) Obregon-P. A. (1973) Métodos de análisis químico de rocas y materiales similares, Instituto de Geología, UNAM, México. pp. 15-26.
- 56) Onishi H. y Koshima H. (1978) Conditions for the photometric determination of chromium (VI) with diphenylcarbazide and effect of iron and vanadium. Bunseki Kagaku 27 726-9. (From Chemical Abstracts 90: 46171u).
- 57) Ortiz M.L. (1986) Manual de técnicas y procedimientos para análisis físicos y químicos de suelos, Cuernavaca, Mor. México. Tesis (biología) UAEM pp. 71, 85. 91-6.
- 58) Perkin-Elmer (1977) Analytical methods for atomic absorption spectrometry manual, USA.
- 59) Pflaum R.T. y Howick L.C. (1956) The chromium-diphenylcarbazide reaction. J. Am. Chem. Soc. 78 4862-6.
- 60) Pilipenko A.T., Shevchenko L.L. y Nazur N.B. (1982) Reactions of chromium (III) with diphenylcarbazone and chromium (VI) with diphenylcarbazide. Ukr. Khim. Zh. 48 746-8. (from Chemical Abstracts 97: 207135u).
- 61) Pilkington E.S. y Smith P.R. (1967) The spectrophotometric determination of chromium in ilmenite. Anal. Chim. Acta 39 321-8.
- 62) Pinta M. (1972) Spectrométrie d'absorption atomique, Masson et Cie., Paris.
- 63) Rinsbon A. (1979) Formación de complejos en química analítica, Alhambra, Madrid. pp. 343-402.

- 64) Rodier J. (1981) Análisis de las aguas. Onesa, Barcelona. pp. 3-8.
- 65) Roos J.-T.-H. y Price W.-J. (1971) Mechanisms of interference and releasing action in atomic absorption spectrometry - III. Interference of iron on chromium absorption. Spectrochimica Acta 26B 441-4.
- 66) Roos J.-T.-H. (1972) Mechanisms of interference and releasing action in atomic absorption spectrophotometry - IV. Releasing effect of ammonium chloride on chromium in air-acetylene flame. Spectrochimica Acta 27B 473-8.
- 67) Rosas P., Baez F., Belmont D. y Villalobos-Pietrini R. (1977) Cuantificación de cromo en suelos y vegetales de una zona contaminada por cromo residual de origen industrial. An. Inst. Biol. Univ. Nat. Auton. Mex. 48, Ser. Biol. Exp. 95-112.
- 68) Rosas I.-A. (1984) Aspectos toxicológicos del cromo en una zona industrial del Estado de México. UNAM (tesis de doctorado), México.
- 69) Ross D.-S., Sjogren R.-E. y Bartlett R.-J. (1981) Behavior of chromium in soils: IV. Toxicity to microorganisms. J. Environl. Qual. 10 (2) 145-8.
- 70) Rosseinsky D.-R. y Nicol M.-J. (1969) The iron(II) - chromium(VI) reaction: an additional pathway first order in iron(II). J. Chem. Soc. (A) 2887-90.
- 71) Sandell E.-B. (1959) Colorimetric determination of traces of metals. Interscience Publishers, Nueva York. pp. 388-408.
- 72) Sandell E.-B. y Onishi H. (1978) Photometric determination of traces of metals. Vol. 3 part I. General aspects. John Wiley, Nueva York. pp. 389-91.
- 73) Sano H. (1962) Radioactive tracer study of the reaction between chromium (VI) and diphenilcarbazide. Anal. Chim. Acta. 27 398-9.
- 74) Schroeder D.-C. y Lee C.-F. (1975) Potential transformations of chromium in natural waters. Air, and Soil Pollution 4 355-65.

- 75) Serfass E.J. y Muraca R.F. (1956) The analytical chemistry of chromium: Chemistry of chromium and its compounds, (M.J. Udy, Editor). Reinhold, Nueva York. Vol I pp. 53-75.
- 76) Shendrikar A.D. y West P.W. (1974) A study of the adsorption characteristics of traces of chromium (III) and (VI) on selected surfaces. Anal. Chin. Acta. 72 91-6.
- 77) Snedecor G.W. y Cochran W.G. (1971) Métodos estadísticos, C.E.C.S.A., México.
- 78) Snell F.D. y Snell C.T. (1949) Colorimetric methods of analysis, Van Nostrand Reinhold, Nueva York. Vol II pp. 274-6.
- 79) Tong J.Y. (1964) Chromium VI species and spectra in acidic solutions. Inorg. Chem. 3 (12) 1804-5.
- 80) Tristan L.A. (1984) Estudio general del proyectal Sulfato de aluminio reciclado de los desechos de la planta Cromatos de México, S.A. CINADI, México.
- 81) Secretaría de Educación Cultura y Bienestar Social del Estado de México, S.A. Resumen del asunto relativo a la industria de Cromatos de México, S.A. La secretaria, México.
- 82) Urone P.F. (1955) Stability of colorimetric reagent for chromium, s-diphenylcarbazide, in various solvents. Anal. Chem. 27 (8) 1354-5.
- 83) Varian (1979) Analytical methods for flame spectroscopy, Varian Techtron, Springvale, Australia.
- 84) Villalobos-Pietrini R. (1977) Efectos biológicos del cromo. An. Inst. Biol. Univ. Nat. Auton. Mex. 48 115-62.
- 85) Vogel A.I. (1978) Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis, including elementary instrumental analysis, Lonsman Group, Londres. p. 738.
- 86) Willems G.J., Bleton N.M., Peeters G.H. y De Ranter C.J. (1977) The interaction of chromium (VI), chromium (III) and chromium (II) with diphenylcarbazide, diphenylcarbazone and diphenylcarbazidiazone. Anal. Chin. Acta. 88 345-52.

87) Yanagisawa M., Suzuki M. y Takeuchi T. (1970) Cationic interferences in the atomic absorption spectrophotometry of chromium. Anal. Chin. Acta 52 386-9.

88) Yoshimura K. y Ohashi S. (1978) Ion-exchanger colorimetry - II. Microdetermination of chromium in natural waters. Talanta 25 103-7.