



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

**REMOCIÓN DE CROMO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS
APLICANDO ESCORIAS METALÚRGICAS DE COBRE Y
ACERO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I.Q. ANA LAURA PRIEGO RUIZ

COTUTORAS:

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

DRA. ALEJANDRA MARTÍN DOMÍNGUEZ
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA, MORELOS

COMITÉ TUTOR:

DRA. SOFÍA ESPERANZA GARRIDO HOYOS
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA, MORELOS

M. I. MARGARITA MOCTEZUMA RIUBÍ
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX., MARZO 2021.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Fernández Villagómez Georgina

Secretario: Dra. Martín Domínguez Alejandra

1er. Vocal: Dra. Garrido Hoyos Sofía Esperanza

2o. Vocal: M.I. Moctezuma Ruibí Margarita

3er. Vocal: Dra. Ramírez Zamora Rosa María

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS: Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015 No. de Certificado CMX C SGC 155 2017, válido en el período del 09 de noviembre de 2017 al 09 de noviembre de 2020.

COTUTORA DE TESIS:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

COTUTORA DE TESIS:

Dra. Alejandra Martín Domínguez

FIRMA

FIRMA

DEDICATORIA

A mis padres, Gustavo y María Elena, les dedico este logro y les agradezco con todo mi corazón por todo el apoyo que me brindaron. A mis hermanos, Gustavo y Benjamín, por estar siempre conmigo dándome ánimos.

A mi amor Facundo Magaña, con todo el amor y gratitud te dedico este trabajo, por creer en mí, por apoyarme a cumplir esta meta, por tu amor incondicional y tus consejos.

A mi Maestra, te agradezco infinitamente la enseñanza de tener valentía interior, a vivir sin miedo y por todas las bendiciones que me diste.

A Dios, por la fortaleza, salud y aprendizaje que me brindó.

Om pūrnamadah pūrnamidam

Pūrnāt pūrnāmudacyate

Pūrnasya pūrnāmādāya

Pūrnamevāvāsisyate

(SYDA Foundation, 2005)

A G R A D E C I M I E N T O S

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por acogerme dentro de esta casa de estudios y brindarme la oportunidad de continuar con mis estudios.

Al Instituto de Ingeniería, por brindarme las instalaciones y medios para llevar a cabo este proyecto.

Al CONACYT, por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría en Ingeniería Ambiental el cual está inscrito en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC).

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, por el apoyo académico recibido y la confianza que depositó en mí para realizar esta tesis, por su paciencia y disponibilidad que me permitieron mejorar como profesionista y ser humano, con aprecio y admiración GRACIAS.

A la Dra. Alejandra Martín Domínguez, por brindarme su valiosa asesoría y comprensión en las pruebas experimentales, por compartir conmigo su conocimiento, por el tiempo invertido desinteresadamente y por todo su apoyo.

A mi Comité tutor y Jurado, Mtra. Margarita Moctezuma Riubí, Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos y la Dra. Georgina Fernández Villagómez, por los comentarios, aportaciones, recomendaciones y correcciones realizados para la mejora de este trabajo.

A la M. en C. Leticia García Montes de Oca, por su amistad y apoyo logístico en el suministro de materiales, reactivos y equipos de laboratorio para la realización de este trabajo.

A mis compañeros de trabajo: Dra. Tania García, Dra. Brenda Alcántar, Dra. Reyna García, Dr. Alberto Macías, Mtra. Melisa Portilla y Mtra. Julieta García, gracias por los buenos momentos, risas, convivencias y partidas de pasteles.

A mi amiga Elisa García Cruz, por todo su cariño y amistad, por acompañarme en las noches en el laboratorio, por decirme que nunca me rindiera, por su apoyo y darme increíbles ideas.

A mi amiga Guadalupe Ochoa Pastor, por los buenos y malos momentos que pasamos juntas, por los consejos y apoyo, por darme su amistad.

A mis amig@s de la maestría, quienes a pesar de estar ocupados en sus investigaciones siempre estuvieron presentes brindándome mucho ánimo y cariño.

A todas y cada una de las personas dentro del Instituto de Ingeniería que generosamente contribuyeron en diversos aspectos, cada una de sus aportaciones hizo posible este trabajo.

Al Laboratorio de Ingeniería Ambiental y su equipo de trabajo por la infraestructura, capacitaciones y apoyo proporcionados.

Edificio 2: al Dr. Osvaldo Flores Castrellón por permitirme hacer uso del laboratorio de mecánica de suelos y a su equipo de trabajo que amablemente me capacitó y auxilió: el Sr. Javier y Zaira, siempre con la mejor disposición.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	12
I. INTRODUCCIÓN.....	14
II. OBJETIVOS	16
II.1 GENERAL.....	16
II.2 ESPECÍFICOS.....	16
III. HIPÓTESIS	16
CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO.....	17
1.1. Generalidades del Cromo	17
1.1.1. Características fisicoquímicas y toxicológicas del cromo.....	18
1.1.2. Repercusiones del cromo en el ser humano	21
1.1.3. Presencia de cromo en aguas subterráneas.....	23
1.1.4. Legislación ambiental aplicable al cromo en agua	24
1.1.5. Técnicas de determinación de cromo	26
1.2. Métodos para la remoción de cromo del agua	27
1.2.1. Coagulación Convencional – Precipitación.....	27
1.2.2. Coagulación Asistida Por Redox – Precipitación.....	27
1.2.3. Electrocoagulación.....	29
1.2.4. Adsorción.....	30
1.2.5. Intercambio Iónico	35
1.2.6. Membranas	36
1.3. Escorias metalúrgicas.....	39
1.3.1. Definición y clasificación de las escorias	39
1.3.2. Características fisicoquímicas.....	40
1.3.3. Cifras de producción de escorias metalúrgicas	44
1.3.4. Aprovechamiento de las escorias	45
1.4. Remoción de cromo con escorias metalúrgicas.....	46
CAPITULO 2. METODOLOGÍA GENERAL, MATERIALES, TÉCNICA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	49
2.1. Metodología experimental general.....	49
2.2. Materiales y reactivos.....	50
2.2.1. Reactivos, materiales y equipos	50
2.2.2. Agua subterránea contaminada con Cr ⁶⁺	51

2.2.3.	Escorias metalúrgicas de las industrias del cobre y del acero.....	52
2.3.	Técnica experimental para la remoción de cromo con escorias metalúrgicas	53
2.4.	Técnicas Analíticas.....	54
2.4.1.	Caracterización del agua de estudio	54
2.4.2.	Cuantificación de cromo hexavalente.....	54
2.4.3.	Cuantificación de cromo total	55
2.4.4.	Cuantificación de hierro total.....	56
CAPITULO 3. ACONDICIONAMIENTO DE LAS ESCORIAS.....		57
3.1.	Muestra representativa por Método de cuarteo	57
3.2.	Análisis granulométrico	58
3.2.1.	Descripción general.....	58
3.2.2.	Análisis granulométrico de las escorias de cobre y acero.....	59
CAPITULO 4. PRUEBAS EXPLORATORIAS.....		63
4.1.	Definición de las variables para las pruebas de remoción de Cr ⁶⁺	64
4.2.	Pruebas con escorias de cobre a diferente pH inicial.....	64
4.2.1.	Descripción de las pruebas.....	64
4.2.2.	Resultados de las pruebas.....	65
4.3.	Pruebas con escorias de acero a diferente pH inicial	67
4.3.1.	Descripción de las pruebas.....	67
4.3.2.	Resultados de las pruebas.....	67
4.4.	Estimación de la dosis teórica de las escorias de cobre	69
4.4.1.	Reacción de reducción de Cr ⁶⁺ a Cr ³⁺ para determinar la dosis de escoria de cobre:69	
4.4.2.	Cálculo de la dosis teórica de escorias de cobre	69
4.4.3.	Comprobación de la dosis teorica de escorias de cobre.....	70
4.5.	Cinéticas de reducción de Cr ⁶⁺ con escorias de cobre	72
4.5.1.	Descripción de las pruebas.....	72
4.5.2.	Resultados de las pruebas.....	72
4.6.	Cinéticas de precipitación de Cr(OH) ₃ con escorias de acero	73
4.6.1.	Descripción de las pruebas.....	73
4.6.2.	Resultados de las pruebas.....	74
4.7.	Pruebas de remoción de cromo con escorias de cobre y acero.....	75
4.7.1.	Descripción de las pruebas.....	75
4.7.2.	Resultados de las pruebas.....	75

CAPITULO 5. PRUEBAS DE OPTIMIZACIÓN	77
5.1. Diseño de experimentos para la optimización de la etapa de reducción de Cr ⁶⁺	77
5.1.1. Resultados de las pruebas de reducción de Cr ⁶⁺ con escorias de cobre en agua sintética y agua real.....	80
5.1.2. Optimización de la etapa de reducción.....	84
5.2. Pruebas de precipitación de Cr ⁺³ con escoria de acero en agua real.....	88
5.2.1. Variación de la solubilidad de Cr ⁺³ con el pH.....	88
5.2.2. Pruebas con diferentes tamaños de partícula de la escoria de acero	90
5.2.3. Pruebas con aumento de velocidad de agitación	92
5.2.4. Pruebas de dosificación con la escoria de acero	94
CAPITULO 6. CICLOS DE REÚSO DE LAS ESCORIAS DE COBRE Y ACERO	96
6.1. Descripción de las pruebas	96
6.2. Resultados de las pruebas.....	96
6.3. Diagrama del proceso de remoción de cromo con escorias de cobre y acero	99
CAPITULO 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	101
7.1. Conclusiones	101
7.2. Recomendaciones	103
REFERENCIAS	104
ANEXOS	110

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 DIAGRAMA EH-PH DE ESPECIACIÓN DEL CROMO EN AGUA (MIJAYLOVA ET AL., 2003)	19
FIGURA 2.1 ETAPAS DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
FIGURA 2.2 ETAPAS DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL GLOBAL UTILIZADA PARA LA REMOCIÓN DE CROMO	53
FIGURA 2.3 REACCIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE DIFENILCARBAZIDA.....	55
FIGURA 2.4 MUESTRAS CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Cr^{6+}	55
FIGURA 2.5 ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS.....	55
FIGURA 2.6 KIT TOTAL CHROMIUM METHOD 8024	56
FIGURA 2.7 ESPECTROFOTÓMETRO DR 3900 HACH.....	56
FIGURA 2.8 KIT SPECTROQUANT #1.14761.0001.....	56
FIGURA 2.9 ESPECTROFOTÓMETRO NOVA 60	56
FIGURA 3.1 MÉTODO DE CUARTEO.....	58
FIGURA 4.1 ETAPAS DE LAS PRUEBAS EXPLORATORIAS.....	63
FIGURA 6.1 DIAGRAMA GENERAL DE REMOCIÓN DE CROMO EN AGUA UTILIZANDO ESCORIAS DE COBRE Y ACERO ..	99
FIGURA 6.2 DIAGRAMA MODIFICADO PARA TRATAR $1M^3$ DE AGUA POR HORA	100

ÍNDICE DE GRÁFICAS

GRÁFICA 3.1 CURVA GRANULOMÉTRICA DE LAS ESCORIAS DE COBRE	61
GRÁFICA 3.2 CURVA GRANULOMÉTRICA DE LAS ESCORIAS DE ACERO	61
GRÁFICA 4.1 CONCENTRACIÓN DE HIERRO TOTAL LIXIVIADO APLICANDO UNA DOSIS DE 1 G/L DE ESCORIA DE COBRE A AGUA DESTILADA, CON TAMAÑO DE PARTÍCULA 0.250 MM DURANTE 60 MINUTOS.....	66
GRÁFICA 4.2 CONCENTRACIÓN DE HIERRO TOTAL LIXIVIADO APLICANDO LA DOSIS DE 1 G/L DE ESCORIA DE COBRE A AGUA DESTILADA, CON TAMAÑO DE PARTÍCULA 0.074 MM DURANTE 60 MINUTOS.....	66
GRÁFICA 4.3 DIFERENTES DOSIS DE ESCORIAS DE ACERO APLICADAS EN AGUA DESTILADA CON DIFERENTE PH INICIAL	68
GRÁFICA 4.4 DIFERENTES DOSIS DE ESCORIAS DE ACERO APLICADAS A AGUA DESTILADA CON PH 2 INICIAL.....	68
GRÁFICA 4.5 CINÉTICA DE REDUCCIÓN DE 24 HORAS	73
GRÁFICA 4.6 CINÉTICA DE REDUCCIÓN DE 1 HORA.....	73
GRÁFICA 4.7 CINÉTICA DE PRECIPITACIÓN DE 24 HORAS	74
GRÁFICA 4.8 CINÉTICA DE PRECIPITACIÓN DE 1 HORA.....	74
GRÁFICA 4.9 REMOCIÓN DE Cr ⁶⁺ A DIFERENTE PH INICIAL CON ESCORIAS DE COBRE Y ACERO.....	76
GRÁFICA 4.10 REMOCIÓN DE Cr ⁶⁺ A DIFERENTE PH INICIAL CON ESCORIAS DE COBRE Y ACERO.....	76
GRÁFICA 5.1 DIAGRAMA DE PARETO PARA EL PORCENTAJE DE REDUCCIÓN CON ESCORIA DE COBRE EN AGUA SINTÉTICA	83
GRÁFICA 5.2 DIAGRAMA DE PARETO PARA EL PORCENTAJE DE REDUCCIÓN CON ESCORIA DE COBRE EN AGUA REAL	83
GRÁFICA 5.3 SUPERFICIE DE REPUESTA DE REDUCCIÓN DE CROMO (%) EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE ESCORIA (MM) Y DOSIS DE ESCORIA (G/L) EN AGUA SINTÉTICA	86
GRÁFICA 5.4 SUPERFICIE DE RESPUESTA DE REDUCCIÓN DE CROMO (%) EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE ESCORIA (MM) Y DOSIS DE ESCORIA (G/L) EN AGUA REAL	87
GRÁFICA 5.5 PRUEBAS CON DIFERENTES TAMAÑOS DE PARTÍCULAS DE ESCORIA DE ACERO PARA EL INCREMENTO DE PH	91
GRÁFICA 5.6 PRUEBA CON ESCORIA DE ACERO DE TAMAÑO 0.048 MM (MALLA 325) PARA EL INCREMENTO DE PH	92
GRÁFICA 5.7 PRUEBAS CON ESCORIA DE ACERO DE TAMAÑO 0.048 MM (MALLA 325) CON AUMENTO DE VELOCIDAD DE AGITACIÓN PARA REDUCIR LA DOSIS	93
GRÁFICA 5.8 PRUEBAS DE PRECIPITACIÓN CON ESCORIA DE ACERO DE TAMAÑO 0.048 MM, VELOCIDAD DE AGITACIÓN DE 250 RPM, TIEMPO DE AGITACIÓN 180 MIN Y TIEMPO DE SEDIMENTACIÓN 60 MIN	95
GRÁFICA 6.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE REUSO DE LA ESCORIA DE COBRE (CONC. INICIAL Cr ⁶⁺ 15.99 MG/L, DOSIS ESCORIA 16.7 G/L, TAMAÑO 0.121MM, TIEMPO DE AGITACION 60 MIN Y VELOCIDAD 150 RPM).....	97
GRÁFICA 6.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE REÚSO DE LA ESCORIA DE ACERO (CONC. INICIAL CR ⁶⁺ 15.99 MG/L, DOSIS ESCORIA DE ACERO 70 G/L, TAMAÑO 0.048 MM, TIEMPO DE AGITACIÓN 180 MIN, VELOCIDAD 250RPM Y SEDIMENTACIÓN 60 MIN)	98

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1 PRINCIPALES PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL CROMO	18
TABLA 1.2 CONCENTRACIONES ELEVADAS DE CROMO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS.....	24
TABLA 1.3 LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE DEL CROMO PARA AGUA POTABLE.....	25
TABLA 1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE CROMO.....	26
TABLA 1.5 TIPO DE ELECTRODOS Y EFICIENCIA DEL TRATAMIENTO UTILIZADO.....	30
TABLA 1.6 CAPACIDADES DE ADSORCIÓN PARA CARBONES ACTIVADOS EN AGUA SINTÉTICA Y EN REACTORES DISCONTINUOS.....	33
TABLA 1.7 SUBPRODUCTOS AGRÍCOLAS UTILIZADOS PARA ELIMINAR Cr ⁶⁺ EN AGUA SINTÉTICA Y EN REACTORES DISCONTINUOS.....	34
TABLA 1.8 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA REMOVER Cr ⁶⁺	36
TABLA 1.9 RANGOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ESCORIAS DE HIERRO, ACERO Y COBRE.....	42
TABLA 1.10 MINERALES IDENTIFICADOS EN ESCORIAS DE COBRE Y ACERO	43
TABLA 1.11 ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE CROMO CON ESCORIAS METALÚRGICAS	48
TABLA 2.1 CONTENIDO DE ÓXIDOS DE LAS ESCORIAS DE ACERO Y COBRE.....	52
TABLA 2.2 FASES MINERALÓGICAS CON PORCENTAJE DE ABUNDANCIA	52
TABLA 2.3 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE ESTUDIO	54
TABLA 3.1 ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LAS ESCORIAS DE COBRE Y ACERO	60
TABLA 4.1 VARIABLES A EVALUAR PARA LA REMOCIÓN DE Cr ⁶⁺	64
TABLA 4.2 RESULTADOS DE REDUCCIÓN DE Cr ⁶⁺ CON ESCORIAS DE COBRE.....	71
TABLA 4.3 RESULTADO DE REDUCCIÓN DE Cr ⁶⁺ CON CONCENTRACIÓN INICIAL DE 25 MG/L.....	71
TABLA 5.1 VALORES CODIFICADOS Y NATURALES DE LAS VARIABLES PARA LAS PRUEBAS DE REDUCCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE	78
TABLA 5.2 MATRIZ DE VALORES CODIFICADOS Y REALES DE LOS FACTORES A EVALUAR PARA LAS PRUEBAS DE REDUCCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE	79
TABLA 5.3 RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DE LA ETAPA DE REDUCCIÓN DE Cr ⁶⁺ CON AGUA SINTÉTICA.....	81
TABLA 5.4 VALORES ÓPTIMOS DE LOS FACTORES DE LA ETAPA DE REDUCCIÓN DE Cr ⁶⁺ CON AGUA SINTÉTICA Y REAL	84
TABLA 5.5 VARIABLES DE RESPUESTAS CON VALORES TEÓRICOS ÓPTIMOS DE LA ETAPA DE REDUCCIÓN DE Cr ⁶⁺ CON AGUA SINTÉTICA Y REAL.....	85
TABLA 5.6 COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS VALORES ÓPTIMOS TEÓRICOS DE LA ETAPA DE REDUCCIÓN DE Cr ⁶⁺ CON AGUA SINTÉTICA.....	85
TABLA 5.7 SOLUBILIDAD DEL Cr ³⁺ A DIFERENTES PH	89

NOMENCLATURA

ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
ATSDR	Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades
CANACERO	Cámara Nacional de la Industria del Hierro y el Acero
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
DCC	Diseño Central Compuesto
DDE	Diseño De Experimentos
DRX	Difracción de Rayos X
EA	Escoria de Acero
EC	Escoria de Cobre
EUROSLAG	Asociación Europea que representa a los productores y procesadores de Escorias metalúrgicas
FRX	Fluorescencia de Rayos X
LMP	Límite máximo permisible
MCDM	Toma de Decisiones con Criterios Múltiples
MRL	Maximum Residue Limit (Límite Máximo de residuos)
NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana
pH	Potencial de Hidrógeno
PROY	Proyecto
RPM	Revoluciones Por Minuto
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SSA	Secretaría de Salud
UV	Ultravioleta
WHO	World Health Organization (Organización Mundial de la Salud)

RESUMEN

El principal objetivo de este trabajo ha sido determinar la eficiencia de remoción de cromo hexavalente presente en un agua subterránea aplicando escorias metalúrgicas de cobre y acero, con la finalidad que el agua tratada cumpla con la MODIFICACIÓN a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, para agua destinada a uso y consumo humano (SSA, 1994).

El estudio del proceso de remoción con las escorias de cobre y acero se dividió en cuatro etapas: a) Acondicionamiento de las escorias; b) Realización de pruebas exploratorias para la remoción de Cr^{6+} ; c) Realización de pruebas de optimización para la remoción de Cr^{6+} ; d) Realización de pruebas de ciclos de reuso de las escorias de cobre y acero.

Se realizaron pruebas exploratorias de remoción de cromo en agua sintética y en reactor discontinuo, utilizando concentraciones iniciales de Cr^{6+} (mínima y máxima) de 2 y 25 mg/L a diferente valor inicial de pH (2, 3, 4, 5 y 6); para la reducción de Cr^{6+} se agregó escoria de cobre con tamaño de partícula de 0.25 mm (malla 60), dosis de escoria de 1.25 g/L para la concentración de 2 mg/L y dosis de 31.1 g/L para la concentración de 25 mg/L. Después en la precipitación, para ambas soluciones de concentración inicial de Cr^{6+} de 2 y 25 mg/L fue agregada una dosis de 8 g/L de escoria de acero con tamaño de partícula de 0.25 mm (malla 60). Los mejores resultados de estas pruebas indican que a pH 2 se alcanzó una remoción de 96.3% y 97.4% para cada concentración inicial de Cr^{6+} .

En las pruebas de optimización se utilizó agua real contaminada con cromo y se realizó un diseño experimental central compuesto con tres réplicas del punto central para evaluar los factores de influencia de la etapa de reducción. Las variables son: 1.- Concentración inicial de Cr^{6+} , 2.- Tamaño de escoria de cobre y 3.- Dosis de escoria de cobre. Por medio del programa Statgraphics Centurion se obtuvieron los valores óptimos teóricos de las variables y se reprodujeron experimentalmente, en donde se alcanzó una reducción de 99.87%. Para la etapa de precipitación se realizó una prueba de dosificación con escoria de acero (malla 325) sobre la precipitación de cromo y hierro en la solución reducida. La dosis de 70 g/L permite que el cromo, hierro y pH cumplan con el LMP de la norma de agua potable.

Finalmente, se realizaron pruebas de reuso de las escorias de cobre y acero para la remoción de cromo en agua real contaminada. Primero se realizaron las pruebas de reducción sucesiva con la

escoria de cobre y se determinó que la escoria de cobre se puede reusar hasta 3 veces manteniendo una reducción del 99%. En las pruebas con la escoria de acero se determinó que se puede reutilizar dos veces cumpliendo con los límites máximos permisibles para el cromo de la norma mexicana para consumo humano.

I. INTRODUCCIÓN

El cromo (Cr) es uno de los contaminantes ambientales más comunes debido a su aplicación industrial. No es biodegradable, ya que es un metal pesado y, por lo tanto, es motivo de preocupación (Jobby *et al.*, 2018) por la eliminación no regulada de desechos de cromo generados por fuentes antropogénicas (Pradhan *et al.*, 2017), como la industria papelera, galvanoplastia, de pinturas, tintes, curtido de cuero y otras actividades humanas que contaminan los suministros de agua (Panda *et al.*, 2017).

El cromo se encuentra en aguas naturales en sus formas trivalente y hexavalente, siendo este último muy soluble y altamente móvil en el agua (Mamais *et al.*, 2016). Presenta una alta toxicidad y es potencialmente peligroso para todas las formas de vida porque tiende a acumularse en tejidos vivos a lo largo de la cadena alimentaria (Durán *et al.*, 2018). Además, al ingresar en el cuerpo humano, ya sea por ingestión, contacto o inhalación, genera efectos nocivos de orden genético, mutagénico y cancerígeno (Mthombeni *et al.*, 2018). Por lo tanto, los altos niveles de cromo en las aguas subterráneas representan una amenaza para los organismos vivos. En México, la MODIFICACIÓN a la NOM-127-SSA1-1994 (modificada en el 2000) establece los límites permisibles de cromo total en 0.05 mg/L para agua potable.

Se han buscado tecnologías para remover el Cr^{6+} de las aguas contaminadas y que sean altamente eficientes para que ponga al cromo dentro de los límites permitidos (Jobby *et al.*, 2018). Entre los procesos de tratamiento del agua para remover el cromo están: reducción-precipitación, coagulación-precipitación, coagulación asistida por redox-precipitación, electrocoagulación, adsorción con diferentes materiales adsorbentes o bioadsorbentes, intercambio iónico y tecnología de membranas (ósmosis inversa y nanofiltración).

De las tecnologías anteriores la más empleada es la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} , el cual es menos tóxico y menos soluble y puede eliminarse por precipitación en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La conversión de Cr^{6+} a Cr^{3+} se logra usando reductores químicos como la sal ferrosa, sulfato y tiosulfato (Han *et al.*, 2016). Además del uso de los reductores químicos comerciales, se pueden usar diversos desechos industriales y fuentes minerales naturales que contengan

hierro como agente reductor, siendo más económicos y disponibles para disminuir el costo operativo (Sinha *et al.*, 2017).

En este trabajo se propone un proceso para remover la especie inorgánica de cromo (+6) de un agua subterránea contaminada, empleando materiales no convencionales, económicos y de fácil obtención en nuestro país, como lo son las escorias metalúrgicas. El proceso consiste primero en la reducción del Cr^{6+} con los iones Fe^{+2} provenientes de escorias de cobre que contienen óxidos de hierro y posteriormente la precipitación del Cr^{3+} con iones OH^- provenientes de escorias de acero que contienen óxido de calcio (CaO).

Las escorias metalúrgicas se han utilizado en diversos estudios demostrando muchos usos exitosos, por lo cual no es aceptable simplemente desecharlas en vertederos o depósitos de residuos (Wang, 2016). El uso de escoria disminuye la disposición de residuos, reduce las emisiones de CO_2 y ayuda a preservar los recursos naturales (Piakat, 2018), con un rendimiento financiero en lugar de costos de eliminación (Wang, 2016). En México los criterios de reúso de las escorias de acero se encuentran en la norma NMX-B-085-CANACERO-2005, que señala su utilización en la industria de la construcción, caminos, como medio filtrante de aguas residuales y como material neutralizante para la remediación de suelos ácidos; sin embargo, la cantidad de escoria generada es mucho mayor que la que se está usando actualmente (Sarfo *et al.*, 2017).

II. OBJETIVOS

II.1 GENERAL

Evaluar la eficiencia de remoción de cromo (6+) en un agua subterránea aplicando escorias metalúrgicas de cobre y acero.

II.2 ESPECÍFICOS

- Definir, a nivel laboratorio, la influencia de la concentración inicial de cromo (6+) y las dosis de escorias de cobre y acero sobre la eficiencia de remoción de cromo en agua, aplicando un diseño de experimentos.
- Identificar las condiciones óptimas de operación del proceso de remoción de cromo (6+) del agua, aplicando las escorias metalúrgicas de cobre y acero en agua destilada y en un agua real de acuífero.
- Determinar los ciclos de reuso de las escorias de cobre y acero para la remoción de cromo (6+) en agua real de acuífero contaminada.

III. HIPÓTESIS

Las escorias metalúrgicas permitirán remover el cromo hexavalente presente en el agua subterránea, por medio de una reacción de reducción del Cr^{6+} con iones Fe^{+2} provenientes de las escorias de cobre que contienen óxidos de hierro y, la precipitación del Cr^{3+} con iones OH^- provenientes de las escorias de acero que contiene óxido de calcio (CaO).

CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1. Generalidades del Cromo

El cromo es un elemento metálico inodoro e insípido, pertenece al grupo de metales pesados que presentan un alto potencial de contaminación y es el 21º metal más abundante de la corteza terrestre (Shahid *et al.*, 2017). El cromo se encuentra naturalmente en rocas, plantas, suelo, polvo volcánico, agua y animales (EPA, 2017), sin embargo, no se encuentra en estado puro en la naturaleza. El principal mineral con más contenido de cromo es la cromita (FeOCr_2O_3), del cual se obtienen aleaciones de ferrocromo y cromo metálico (Bakshi *et al.*, 2018).

Las formas más comunes de cromo en aguas naturales son el cromo trivalente Cr^{3+} y cromo hexavalente Cr^{6+} (Moffat *et al.*, 2018). El cromo trivalente es un elemento esencial para el ser humano y se encuentra en muchas verduras, frutas, carnes, granos y levadura. El cromo hexavalente se encuentra naturalmente en el medio ambiente debido a la erosión de los depósitos naturales de cromo y también puede ser producido por procesos industriales (EPA, 2017). Debido a la toxicidad y efecto cancerígeno del Cr^{6+} , la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) lo ha identificado como uno de los diecisiete elementos químicos que representan una amenaza para los humanos (EPA, 2010), por lo cual se clasifica como un contaminante prioritario para suelos y aguas naturales (Shahid *et al.*, 2017).

Las principales fuentes antropogénicas de Cr^{6+} son: los talleres de galvanoplastia, curtiembres, minería (extracción de cromita), textiles, teñido, impresión fotográfica, productos farmacéuticos, fabricación de acero inoxidable (Bakshi *et al.*, 2018), conservación de la madera, fabricación de papel, preparación de compuestos de cromato (Jobby *et al.*, 2018), elaboración de pigmentos y pinturas (Pradhan *et al.*, 2017).

Los efluentes de la mayoría de las industrias se descargan directamente en los cuerpos de agua o en campos sin ningún tipo de tratamiento, lo que resulta en contaminación y destrucción del ecosistema (Vendruscolo *et al.*, 2017).

1.1.1. Características fisicoquímicas y toxicológicas del cromo

El cromo (Cr) es un metal grisáceo duro, brillante y resistente a la corrosión, de número atómico 24, configuración electrónica [Ar] 3d⁵ 4s¹, es un metal de transición y pertenece al grupo VI de la tabla periódica (Amaresh *et al.*, 2015).

No se encuentra el cromo en estado puro, pero sí en forma de sales y existe en varios estados de oxidación que son: +2, +3, +4, +5, +6 (Pradhan *et al.*, 2017). La forma bivalente se oxida rápidamente a trivalente y las formas +4 y +5 sólo se encuentran como intermediarias en la transformación de +3 a +6; por lo tanto, el Cr³⁺ y Cr⁶⁺ son las especies más comunes y estables (MAPFRE, 1996). La Tabla 1.1 presenta las principales propiedades fisicoquímicas del cromo (Lenntech, 2019).

Tabla 1.1 Principales propiedades físicas y químicas del cromo

Número atómico	24
Valencia	+2, +3, +4, +5, +6
Peso atómico (g/mol)	51.9961
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Densidad (g/ml)	7.19
Punto de fusión	1875 °C
Punto de ebullición	2666 °C

FUENTE: (Lenntech, 2019)

En sistemas acuosos, el cromo hexavalente está principalmente presente en forma de las especies iónicas: hidrocromato (HCrO₄⁻), cromato (CrO₄²⁻) y dicromato (Cr₂O₇²⁻). La proporción de cada ion en solución es dependiente del pH, de la concentración inicial de Cr⁶⁺ y el potencial redox (Jobby *et al.*, 2018). En pH básico y neutro, predomina la forma de cromato, a medida que disminuye el pH (6.0 o 6.2), la concentración de hidrocromato aumenta. Finalmente, a pH muy bajo, predominan las especies de dicromato (EPA, 2010).

En la Figura 1.1 se presenta el diagrama Eh-pH para las especies del cromo en solución acuosa, describe la importancia relativa de Cr³⁺ y Cr⁶⁺ en el equilibrio y las especies

dominantes; los valores altos de Eh se refieren a especies oxidantes y viceversa. La solubilidad de los compuestos de Cr^{3+} es menor en comparación con Cr^{6+} en medio acuoso. Por debajo de pH 4, los óxidos de Cr^{3+} son ligeramente solubles en agua, pero por encima de pH 4, el Cr^{3+} forma compuestos hidratados que son menos solubles (Pradhan *et al.*, 2017). El cromo hexavalente es la forma dominante en las aguas superficiales, en el agua potable altamente oxigenada o cuando los oxidantes fuertes, como el cloro y la cloramina, están presente en el agua (Moffat *et al.*, 2018). A bajas concentraciones de cromo en condiciones típicas de agua potable, el Cr^{6+} está presente como HCrO_4^- monovalente a un pH 6.5 y como CrO_4^{2-} divalente a valores de pH de entre 6.5 y 10. A niveles bajos o nulos de oxígeno, Cr^{3+} es la especie dominante, que estará en forma catiónica (Cr^{3+} , CrOH^{2+} y $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$) o neutra ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), dependiendo del pH (McNeill *et al.*, 2012). La especie $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ se forma en un intervalo muy estrecho de pH, entre 6.27 y 6.84. A valores de pH de entre 7 y 11, la forma predominante es $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y la solubilidad del hidróxido es mínima. A mayores valores de pH se forma $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ y aumenta la solubilidad del cromo (Mijaylova *et al.*, 2003).

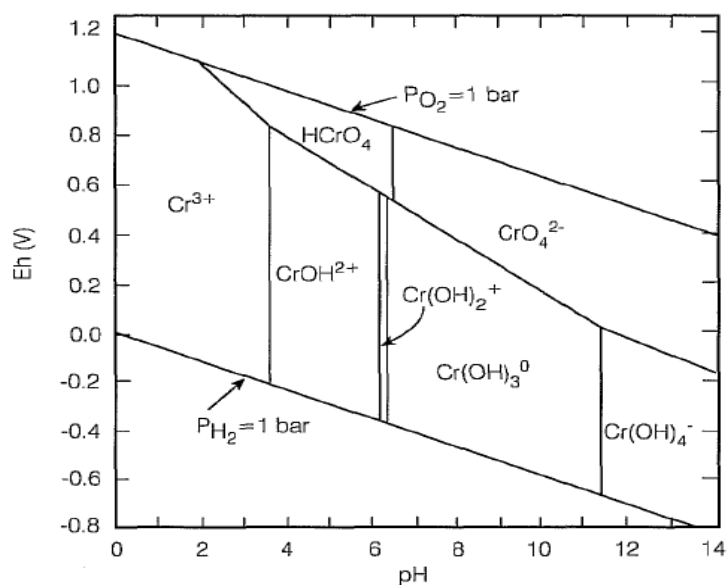


Figura 1.1 Diagrama Eh-pH de especiación del cromo en agua (Mijaylova *et al.*, 2003)

El cromo hexavalente es un agente oxidante fuerte y puede reaccionar con especies reductoras naturales como la materia orgánica, el hierro (2+) y el azufre (2+) para formar cromo trivalente en el medio natural. El cromo trivalente eventualmente precipitará como

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Por lo tanto, en aguas superficiales ricas en contenido orgánico, el cromo hexavalente exhibirá una vida mucho más corta (EPA, 2010). De modo que, la eliminación de Cr^{6+} de las aguas residuales por lo general consiste en un proceso de dos etapas: primero, la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} y, en segundo lugar, la precipitación del Cr^{3+} como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Kiyak *et al.*, 1999).

Las industrias que usan cromo a menudo descargan aguas residuales tóxicas que pueden poner en riesgo la vida natural y la salud pública (Erdem y Tumen, 2004). El cromo hexavalente existe en forma soluble y oxianiones móviles que pueden causar efectos mutagénicos, carcinogénicos (Han *et al.*, 2016), aberraciones cromosómicas y daño en el ADN (Huang *et al.*, 2016). A diferencia, el cromo trivalente permanece inmóvil en el medio acuático debido a la solubilidad limitada de su hidróxido, que se forma fácilmente en el rango de valores de pH de las aguas naturales y exhibe menos toxicidad para los organismos vivos. Debido al carácter benigno del Cr^{3+} , los procesos de desintoxicación e inmovilización de Cr^{6+} se basan en su reducción a Cr^{3+} (Erdem *et al.*, 2005).

La toxicidad del cromo en humanos varía según la forma del compuesto, su estado de valencia y la ruta de exposición. Se tiene poca información sobre el cromo Cr^{3+} , y los datos disponibles muestran poca o ninguna toxicidad. Sin embargo, los compuestos de Cr^{6+} se clasifican como cancerígenos para los humanos por la ruta de exposición por inhalación con base en la evidencia suficiente tanto en humanos como en animales. Todavía faltan datos sobre la carcinogenicidad humana por vía oral; sin embargo, existe suficiente evidencia carcinogénica en animales experimentales para basar una evaluación de riesgos (Moffat *et al.*, 2018).

En un estudio toxicológico a largo plazo en ratas a las que se suministró cromo trivalente por vía oral no se observó ningún aumento de la incidencia de tumores. Pero cuando se suministró Cr^{6+} por inhalación, las ratas, si presentaron cáncer, pero los escasos datos disponibles no son indicativos de capacidad cancerígena por vía oral. En estudios epidemiológicos se ha determinado una asociación entre la exposición por inhalación al Cr^{6+} y el cáncer de pulmón. Los compuestos de cromo hexavalente muestran actividad en una

amplia diversidad de pruebas de genotoxicidad *in vitro* e *in vivo*, pero los compuestos de cromo (3+) no muestran dicha actividad (WHO, 2006)

La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades menciona los límites máximo de residuos (MRL) para el cromo hexavalente por ruta oral, con duración intermedia (15 a 365 días) presenta MRL de 0.005 mg/kg/día y con duración crónica (1 año) con MRL de 0.009 mg/kg/día (ATSDR, 2018).

Un efecto tóxico debido a la presencia de cromo en peces de colores es que presentan daños en el ADN debido a la bioacumulación de Cr^{6+} a una concentración superior a 4 mg/L. Por otro lado, concentraciones superiores a 10 mg/L de Cr^{6+} , puede causar una disminución en la productividad de los suelos agrícolas y existe un riesgo de bioacumulación en los cultivos (Durán *et al.*, 2018).

El cromo hexavalente también se asocia con la disminución en la absorción de nutrientes y la fotosíntesis, lo que provoca un crecimiento lento en las plantas; afectando varios procesos fisiológicos, morfológicos y bioquímicos. La toxicidad de cromo está indicada en forma de clorosis y necrosis en plantas. Además, su tendencia a bioacumularse en los tejidos vivos a medida que viaja a través de una cadena alimentaria, aumenta la necesidad de su eliminación de los sitios contaminados (Jobby *et al.*, 2018).

1.1.2. Repercusiones del cromo en el ser humano

El contacto con el cromo hexavalente puede causar graves problemas de salud, por ejemplo, el Cr^{6+} actúa como un oxidante directamente en la superficie de la piel causando irritación o puede ocurrir absorción a través de la piel, especialmente si la superficie de la piel está dañada. El cromo absorbido en el sistema sanguíneo a través de los pulmones es retenido por el riñón y el hígado. La absorción prolongada causa daño agudo a los riñones y al hígado debido a una inflamación severa dentro de las células (Pradhan *et al.*, 2017), también ocasionar diarrea, úlceras, disfunción renal, defectos de nacimiento y disminución de la salud reproductiva (Jobby *et al.*, 2018). En cambio, el cromo trivalente en cantidades

de traza se requiere para el metabolismo de los lípidos, del azúcar, y su ausencia conduciría a la deficiencia de cromo (Amaresh *et al.*, 2015). Además, tiene un efecto positivo en el mantenimiento de los niveles de glucosa, colesterol y triglicéridos en la sangre; y se desempeña como nutriente para los organismos vivos (Vendruscolo *et al.*, 2017).

Trabajadores que están expuestos a polvos de cromo pueden presentar irritación y corrosión de la piel, en el tracto respiratorio y, carcinoma en el pulmón. La ingestión puede causar dolor epigástrico, gastrointestinales, náuseas, vómitos, diarrea severa y hemorragia intestinal (Gupta *et al.*, 2001) y la velocidad corporal de eliminación es muy lenta. También existen casos de muerte, por colapso cardiocirculatorio; si el paciente sobrevive, puede aparecer una insuficiencia renal aguda (Chávez, 2010).

En cuanto a los efectos carcinogénicos, se determinó que los cromatos altamente solubles y poco solubles eran cancerígenos, siendo los cromatos de Zn y Ca los más peligrosos. La exposición ocupacional a largo plazo al Cr^{6+} de diferentes industrias de cromato y minas de cromito puede causar carcinomas de los sistemas bronquiales. Un estudio reportó una mayor mortalidad por cáncer de estómago entre los residentes rurales en la provincia china de Liaoning, donde el agua potable estaba muy contaminada con Cr^{6+} liberado por la instalación de fundición de minerales (Pradhan *et al.*, 2017)

Los síntomas principales de la intoxicación crónica por cromo son: en el aparato respiratorio, se presenta rinitis y ulceración del tabique nasal, es frecuente la aparición de bronquitis, congestión pulmonar crónica y en ocasiones puede desarrollarse un asma. En la piel, el cromo es el segundo metal más alérgeno después del níquel, hay dermatosis y úlceras. También tiene efectos mutagénicos y cancerígenos, se ha demostrado que los compuestos hexavalentes producen cáncer de pulmón en los seres humanos (MAPFRE, 1996).

Los estudios epidemiológicos de la exposición oral de los seres humanos al Cr^{6+} a través del agua potable son limitados. Pero existen informes de aumentos significativos en la mortalidad por cáncer de hígado en ciudadanos expuestos a Cr^{6+} en el agua potable en Oinofita, Grecia, en comparación con la población control. Estas exposiciones fueron a

concentraciones de 44–158 $\mu\text{g} / \text{L}$, con las tasas de mortalidad estadísticamente altas por cáncer de hígado y pulmón en hombres y mujeres; y cáncer urológico en mujeres. La muerte por cáncer de estómago también aumentó en la población expuesta, aunque el aumento no fue estadísticamente significativo. Las limitaciones de estos estudios incluyen un pequeño número de casos observados de cáncer que disminuyen el poder estadístico del estudio; un breve período de seguimiento que disminuye la capacidad de detectar los efectos que se observarían después de un período de latencia apropiado; y la falta de informes sobre los niveles de exposición individual, las vías de exposición y los tumores específicos del órgano (Mclean *et al.*, 2012).

1.1.3. Presencia de cromo en aguas subterráneas

La mayoría de la contaminación en aguas subterráneas es por actividades humanas. En México es una preocupación latente que aún sigue afectando diferentes zonas del país, como el caso de Tultitlán en el Estado de México donde estaba ubicada la empresa Cromatos de México. Esta planta dejó toneladas de residuos que lixiviaron a un acuífero, en estudios reportados se analizaron pozos cercanos a la zona y mostraron concentraciones de cromo hexavalente que rebasan el límite máximo permisible de 0.05 mg/L establecido en la MODIFICACIÓN a la NOM-127-SSA1-1994, norma de agua para uso y consumo humano (Gutiérrez-Ruiz, 1990). También en diferentes partes del mundo la contaminación por cromo ha afectado aguas subterráneas como es el caso de Ranipet en India, donde las industrias curtiembres de un área de desarrollo industrial fabricaron compuestos químicos de cromatos y, con el paso del tiempo, acumularon una gran cantidad de desechos sólidos peligrosos a unos 5 m de altura del nivel del suelo y con las lluvias de la zona, hay infiltración al suelo dando como resultado una migración rápida de contaminación por cromo al nivel freático (Tamma, 2011). En la Tabla 1.2 se muestra una compilación de países que presentan altas concentraciones de cromo en aguas subterráneas.

Tabla 1.2 Concentraciones elevadas de cromo en aguas subterráneas

PAÍS	TIPO DE CROMO	CONCENTRACIÓN (mg/L)	REFERENCIA
Eslovenia	Cr ⁶⁺	0.175	(Brilly, 2003)
Bangladesh	Cr total	4.06	(Zahid, 2006)
India	Cr ⁶⁺	38.6	(Tamma, 2011)
China	Cr ⁶⁺	20	(Beaumont, 2008)
Grecia	Cr ⁶⁺	10	(Dermatas, 2017)
El Mexe Hidalgo, México	Cr total	15	CONAGUA, 2019
Ecatepec, Edo. México.	Cr total	0.6	CONAGUA, 2019
Tultitlán, Edo. México	Cr ⁶⁺	8	(Gutierrez-Ruiz, 1990)
		0.25	
Valle de León, Guanajuato, México	Cr ⁶⁺	50	(Armenta-Hernández, 1995)
		2.3	
Acuífero de Mérida, México	Cr total	0.37	(Marín, 2000)
		0.18	
Acuífero de Cuautitlán-Pachuca, México	Cr total	116.42	SEMARNAT Y IMTA, 2011
		25.45	

1.1.4. Legislación ambiental aplicable al cromo en agua

1.1.4.1 Legislación Nacional

En México, existen varias dependencias gubernamentales que se encargan de regular el uso del agua y su calidad; como la Secretaría de Salud (SSA) que tiene normas para el consumo humano y agua potable, la CONAGUA administra, regula, contrala y protege las aguas nacionales; y SEMARNAT que tiene normas para descarga de agua. Las siguientes normas oficiales mexicanas establecen los límites máximos permisibles del cromo en agua potable, recarga artificial de acuífero y descargas de aguas residuales.

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, modificada en el 2000, establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización; la cual establece como valor permisible para cromo total de 0.05 mg/L en agua potable (SSA, 1994).

La Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, menciona los requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada y la concentración máxima permisible para cromo total es 0.05 mg/L (CONAGUA, 2003).

La NOM-001-SEMARNAT-1996, establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación; en ríos, arroyos, canales y drenes el límite del cromo es de 1 mg/L promedio mensual y en embalses, lagos y lagunas es de 0.5 mg/L promedio mensual (SEMARNAT, 1996).

1.1.4.2 Legislación Internacional

También en otros países cuentan con normas que contienen límites máximos permisibles para el cromo en agua; como Nueva Zelanda, que tiene estándares de calidad para agua potable de 0.05 mg/L para cromo total (Zealand, 2008). La Unión Europea en su Directiva 98/83/CE relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano marca como límite máximo permitido 0.05 mg/L de cromo total (Europea, 1998), también España (España, 2003), India (Indian, 2012) y Canadá (Canada, 2017).

La Organización Mundial de la Salud menciona que debido a la carcinogenicidad del cromo (+6) por inhalación y su toxicidad, se ha cuestionado el valor de referencia actual de 0.05 mg/L para cromo total, pero los datos toxicológicos no apoyan la derivación de un nuevo valor. Como medida práctica, 0.05 mg/L se considera poco probable que genere riesgos significativos para la salud y ha sido retenido como un valor de referencia provisional hasta que se disponga de información adicional y se pueda volver a evaluar el cromo (WHO, 2003). En la Tabla 1.3 se muestra la legislación para agua potable para cromo total.

Tabla 1.3 Límite máximo permisible del cromo para agua potable

PAIS	NORMATIVIDAD	LMP (mg/L)
Nueva Zelanda	Drinking-water Standards for New Zealand	0.05
Unión Europea	Directiva 98/83/CE	0.05
Canadá	Guidelines for Canadian Drinking Water Quality	0.05
Mundial	Guidelines for drinking-water quality, WHO	0.05
España	Real Decreto 140/2005	0.05
India	Indian Standards Drinking Water	0.05

México	Modificación NOM-127-SSA1-1994	0.05
México	NOM-014-CONAGUA-2003	0.05

LMP: Límite máximo permisible

1.1.5. Técnicas de determinación de cromo

La presencia de cromo en las aguas naturales, potables y residuales tiene efecto sobre la salud humana, dependiendo de la concentración y tipo de especie de cromo puede ser benéfico o causar problemas tóxicos, por lo que su cuantificación en cuerpos de agua es importante. Se han desarrollado varias técnicas para la determinación de cromo dependiendo los límites de detección, así como de la especie de cromo a determinar; en la Tabla 1.4 se resumen las técnicas y en el ANEXO A se describen de forma detalladas.

Tabla 1.4 Técnicas analíticas para la determinación de cromo

TÉCNICAS	TIPO DE AGUA A ANALIZAR	ANALITO	LÍMITES DE DETECCIÓN	INTERFERENCIA	EQUIPO REQUERIDO	COSTO	REFERENCIA
Colorimétrico	Aguas naturales, salinas y residuales	Cr (6+)	100 a 1000 µg/L	Turbiedad y color. Presencia de molibdeno, mercurio, vanadio y cobre	Espectrofotómetro	18 USD	NMX-AA-044-SCFI-2014 Norma 3500-Cr B (APHA, 2012)
		Cr total					
Cromatografía de iones	Agua potable, subterráneas y residuales	Cr (6+)	Mínimo detectable de 0.3 µg/L	Alta concentración iónica puede causar sobrecarga de la columna	Cromatógrafo iónico	25 USD	Norma 3500-Cr C (APHA, 2012) Método 218.6 (EPA, 1994)
Espectrometría de absorción atómica electrotérmica (EAA)	Agua potable y residuales	Cr total	<50 µg/L	Absorción molecular y la dispersión de la luz causada por partículas solidas	Espectrómetro de absorción atómica	-	Norma 3500-Cr A Norma 3113 A (APHA, 2012)
Espectrometría de absorción atómica	Agua potable y residuales	Cr total	0.5-10 mg/L	Falta de adsorción por átomos en combinaciones moleculares en la llama y dispersión de la luz	Espectrómetro de absorción atómica	48 USD	Norma 3500-Cr A Norma 3110 (APHA, 2012)
Método de plasma de acoplamiento inductivo (ICP)	Agua potable y residuales	Cr total	7 µg/L	Emisión de luz de fuentes espectrales distintas del elemento de interés	Espectrómetro puede ser policromador o monocromador	117 USD	Norma 3500-Cr A Norma 3120 (APHA, 2012)

Los costos fueron obtenidos del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, España.

1.2. Métodos para la remoción de cromo del agua

Debido a la contaminación por cromo en las fuentes de agua potable y su toxicidad en la salud de las personas, animales y plantas, es necesario removerlo. Se han desarrollado varios métodos de tratamiento para su eliminación, dependiendo de la especie de cromo presente en el agua y la composición de la misma, como la acidez o basicidad, si hay materia orgánica, inorgánica y otros metales. A continuación, se presenta una descripción de los métodos para la remoción de cromo.

1.2.1. Coagulación Convencional – Precipitación

Las especies de Cr^{6+} más probables en solución acuosa son: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , H_2CrO_4 , y HCrO_4 , pero ninguna de estas especies de Cr^{6+} forman precipitados insolubles, lo que hace que la separación a través de un método de coagulación-precipitación directa no sea factible; en contraste, las especies de Cr^{3+} si forman precipitados insolubles (Barrera *et al.*, 2012). Por eso, en el tratamiento convencional, la coagulación con coagulantes de sulfato de aluminio, sulfato ferroso, sulfato férrico y cloruro férrico, se han utilizado para la eliminación de Cr^{3+} mediante a la precipitación como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y la coprecipitación con $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Sharma *et al.*, 2008).

Este proceso es sencillo y requiere productos químicos de bajo costo, sin embargo, es un gran generador de lodo tóxicos (Erdem y Tumen, 2004). Para recuperar el cromo de los lodos se recomienda la incineración a bajas temperaturas después de deshidratarlos, con una recuperación adicional del cromo mediante la lixiviación de la ceniza con H_2SO_4 , seguido del tratamiento del residuo lixiviado para su eliminación. Los lodos generados durante la precipitación también podrían inmovilizarse utilizando cemento de silicato de sodio o una mezcla de ceniza volante y cal (Malaviya y Singh, 2011).

1.2.2. Coagulación Asistida Por Redox – Precipitación

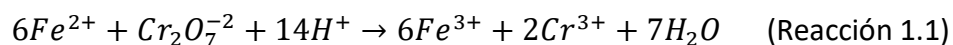
El procedimiento es la reducción del cromo hexavalente al estado trivalente en condiciones ácidas, seguido de su precipitación como hidróxido de Cr^{3+} ; para aplicar este proceso, es

importante neutralizar la acidez excesiva para poder precipitar el cromo (Barrera *et al.*, 2012).

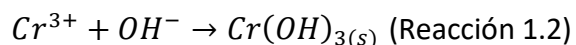
Para la reducción de Cr^{6+} se han utilizado agentes reductores como dióxido de azufre, bisulfato de sodio, sulfito de sodio, cloruro de hierro (2+), sulfato ferroso (Barrera *et al.*, 2012) y algunos reductores sólidos baratos como la pirita, lana de acero, escoria de fundición de cobre, sulfuro de hierro sintético y siderita (Malaviya y Singh, 2011).

Cuando se utiliza el hierro como agente reductor, la reacción tiene lugar bajo condiciones ácidas, debido a que, a valores de pH bajos, el Fe (2+ y 3+) aparecen como iones libres en solución acuosa. Se requieren valores de pH inferiores a 3 para acelerar la reacción de reducción.

Reacción de reducción



Reacción de precipitación



Una posible explicación de la eficacia de las sales de Fe (2+) es que, al reducir los compuestos de Cr (6+), los iones de Fe (2+) se oxidan a compuestos de Fe (3+) que son excelentes agentes coagulantes. Los hidróxidos de Fe (3+) formados en los procesos simultáneos de oxidación-reducción hacen que los compuestos de Cr (3+) resultantes, escasamente solubles en agua, se coagulen, de modo que las agregaciones de hidróxido de Fe (3+) y Cr (3+) se conviertan en un tratamiento convencional de separación de fase sólido-líquido (Sharma *et al.*, 2008).

Cuando se usa sulfato ferroso como agente reductor, el hidróxido férrico se produce como un residuo sólido que requiere su posterior estabilización y disposición o confinamiento. Con el sulfito de sodio como agente reductor, el dióxido de azufre se forma en condiciones ácidas, lo que puede causar contaminación del aire, ya que el dióxido de azufre es tóxico, oloroso y volátil. Un problema de esta técnica es que se generan grandes cantidades de

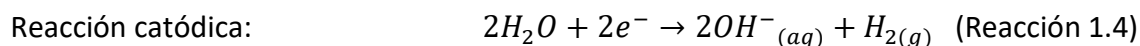
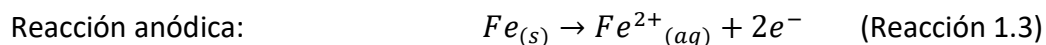
lodo residual que representan dificultades para su manejo, transporte y disposición final, así como el costo asociado (Barrera *et al.*, 2012).

1.2.3. Electrocoagulación

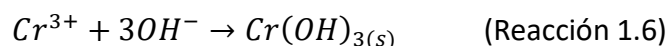
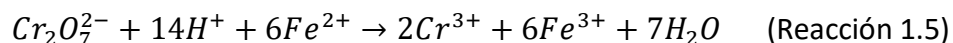
La electrocoagulación es la producción electroquímica de agentes desestabilizantes que neutralizan la carga eléctrica de los contaminantes presentes en la solución para simular la coagulación y sedimentación. Un reactor de electrocoagulación consiste en un reservorio en el que está contenida la solución, dos electrodos (un cátodo y un ánodo) y una fuente externa proporciona la energía necesaria para la disolución del ánodo llamado electrodo de sacrificio, que generalmente es de aluminio o hierro. El gas hidrógeno se libera de la superficie del cátodo y ayuda a flotar las partículas floculadas a la superficie en un proceso llamado electrofloculación (Barrera *et al.*, 2012).

Cuando se utilizan electrodos de hierro, la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} se lleva a cabo en el cátodo, o por los iones Fe^{2+} generados por la oxidación del ánodo; dependiendo del pH del tratamiento se propicia la precipitación de los hidróxidos de Fe^{3+} / Cr^{3+} . A valores de pH bajos la reducción se favorece, pero bajo estas condiciones de pH no hay precipitación de hidróxidos Fe^{3+} y Cr^{3+} debido a la solubilidad de las especies de hidróxidos metálicos a pH bajo (Barrera *et al.*, 2012).

Las reacciones involucradas son:



Reacciones generales en solución:



La electrocoagulación es un método alternativo de coagulación química, en donde la producción del coagulante se realiza sin necesidad de sales químicas añadidas (Martín-Domínguez *et al.*, 2018). La principal ventaja que tiene la electrocoagulación es que la cantidad de lodo producido es menor que la cantidad generada por la coagulación química (Barrera *et al.*, 2012). Otras ventajas son: simplicidad de operación, cinética rápida y bajo costo de operación (Zhou *et al.*, 2019).

También tiene algunas desventajas, como la corrosión de los electrodos que con frecuencia tendrían que ser reemplazados (Mthombeni *et al.*, 2018) y de igual manera que la coagulación química esta técnica también crea un flóculo de hidróxidos metálicos, que requiere una purificación adicional (Malaviya y Singh, 2011). En la Tabla 1.5 se muestra el tipo de electrodo utilizado y su eficiencia en el tratamiento para remover el cromo del agua.

Tabla 1.5 Tipo de electrodos y eficiencia del tratamiento utilizado

ELECTRODOS ÁNODO - CÁTODO	CORRIENTE (A m ²)	SOLUCIÓN DE Cr(VI)	EFICIENCIA DEL TRATAMIENTO
Al aleación - Fe	200	5 mg/L, 2L	98.2%
Fe - Fe	7.94	0.2 mg/L, 1L	100%
Fe - Cu	12.2	100 mg/L, 12L	100%
Fe - Al	67-267	1000 mg/L, 0.25L	97%
Fe	100	500 mg/L, 2L	100%

Fuente: Jin *et al.*, 2016

1.2.4. Adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa, mediante el cual una sustancia (adsorbato) se transfiere de la fase líquida a la superficie de un material (adsorbente), al cual se une mediante atracción física o química. También ocurre debido a la presencia de fuerzas desequilibradas o residuales que surgen en la superficie del adsorbente, y estas fuerzas residuales tienden a atraer y retener los átomos o especies con los que entra en contacto. El reverso de este proceso se llama desorción (Amaresh *et al.*, 2015). La adsorción de cromo está altamente relacionada con los valores de pH de la solución; a pH bajo se observa una mayor adsorción de Cr⁶⁺, dependiendo de la especie de cromo y la superficie adsorbente y en condiciones ácidas, la superficie del adsorbente se hace altamente

protonada y favorece la captación de Cr^{6+} en forma aniónica. Sin embargo, con un aumento en el pH, el grado de protonación de la superficie se reduce gradualmente y, por lo tanto, la adsorción disminuye. Además, a medida que aumenta el pH, existe una competencia entre los iones OH^- y CrO_4^{2-} , siendo la primera la especie dominante a valores de pH más altos (Malaviya y Singh, 2011).

La adsorción en comparación con otros métodos tiene la capacidad de eliminación de iones de metales pesados en una amplia gama de valores de pH. Además, con este método es posible alcanzar niveles extremadamente bajos de contaminantes en solución acuosa, y eliminar formas complejas de metales que generalmente no son posibles por otros métodos (Mthombeni *et al.*, 2018). Existe una amplia variedad de materiales naturales y sintéticos que se han utilizado como adsorbentes de Cr^{6+} , incluidos el carbón activado, los materiales biológicos, las zeolitas, los desechos industriales, entre otros (Amaresh *et al.*, 2015).

1.2.4.1 Adsorción por óxidos de hierro

Los abundantes minerales en la corteza terrestre afectan fuertemente la movilidad y la biodisponibilidad de Cr^{6+} . Entre los minerales, los óxidos de hierro atraen la atención debido a sus capacidades de adsorción sobresalientes y su naturaleza benigna para el medio ambiente, así como su existencia ubicua (Huang *et al.*, 2016).

La adsorción sobre óxido de hierro tiene una mayor eficiencia de remoción que los procesos basados en la precipitación y puede adsorber cromo en especie catiónica y aniónica, pero tiene el inconveniente de que es difícil ajustar el pH para eliminar ambas especies (Sharma *et al.*, 2008). Es importante mencionar que los óxidos de hierro se encuentran en las escorias metalúrgicas y dependiendo de las características fisicoquímicas, algunos minerales presentes en las escorias pueden reducir y otros adsorber (Ochola *et al.*, 2004). (Sinha *et al.* 2017) al hacer un balance de masa de Cr^{6+} y Cr^{3+} , en la escoria y en el líquido, demostraron que la eliminación de Cr^{6+} se debe a su reducción a Cr^{3+} , con una subsecuente precipitación por los óxidos de calcio presentes en la escoria que forman hidróxido de cromo de forma estable e insoluble (Li *et al.*, 2011), y no a su adsorción en escoria.

Uno de los adsorbentes más utilizados es la ferrihidrita (mineral amorfo $(\text{Fe}^{3+})_{4.5}(\text{OH},\text{O})_{12}$), producida por el revestimiento de arena de cuarzo con nitrato férrico. Este material ha demostrado ser eficaz para eliminar el cromo de los efluentes de las aguas residuales y agua potable (Sharma *et al.*, 2008).

En otro estudio se utilizó arena cubierta con óxido de hierro para eliminar el cromo hexavalente y se encontró que este adsorbente era efectivo, ya que se logró de manera consistente aproximadamente el 99% de eliminación de Cr^{6+} (Babel y Kurniawan, 2003).

Jiang *et al.* (2013) utilizaron la magnetita de hierro, que se puede oxidar a maghemita en condiciones de aireación para eliminar Cr^{6+} . La adsorción de Cr^{6+} con las nanopartículas de maghemita es favorable a pH 4, con concentración inicial del 500 ppb, alcanzó una eficiencia de eliminación de 91.4%.

1.2.4.2 Adsorción por carbón activado

El carbón activado es una forma cruda de grafito con una estructura amorfa, que es altamente porosa, y presenta una amplia gama de tamaños de poros, desde grietas visibles y rendijas de dimensiones moleculares. Se preparan a partir de la activación térmica/física o química de materiales que contienen carbono; durante la activación los espacios entre los cristallitos elementales se eliminan para producir un material carbonoso poco organizado y poco unido (Malaviya y Singh, 2011).

La adsorción de carbón activado parece ser una opción para la eliminación de cromo, tanto por su elevada superficie, que van desde 500 hasta $1,500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, como por su estructura de porosidad interna bien desarrollada (Owlad *et al.*, 2009). Sin embargo, tiene el inconveniente de ser gravoso, debido que el costo unitario por tonelada de un carbón activado granular (GAC) es de alrededor de €1000 (Malaviya y Singh, 2011); además, la regeneración del carbono no siempre es posible (Panda *et al.*, 2017).

En función de su tamaño y forma, el carbón activado se clasifica en cuatro tipos: carbón activado en polvo (PAC), carbón activado granular (GAC), fibra de carbón activado (ACF) y tejido de carbón activado (ACC). Debido a las diferentes fuentes de materias primas, la

extensión de la activación química y las características fisicoquímicas, cada tipo de carbón activado tiene su aplicación específica (Owlad *et al.*, 2009). En la Tabla 1.6 se muestran algunas de las capacidades de adsorción de cromo reportadas para carbones activados con diferentes tamaños, formas y preparados a partir de varias materias primas.

Tabla 1.6 Capacidades de adsorción para carbones activados en agua sintética y en reactores discontinuos

Carbón Activado	Concentración de cromo	Área superficial	pH	Eficiencia del tratamiento	Referencia
PAC	390 mg/g	1264	2	Nr	Owlad <i>et al.</i> 2009
GAC- Filtrasorb 400	53.19 mg/g	832	2	Nr	Owlad <i>et al.</i> 2009
corteza de bambú	5 mg/L	1068	2-3	99%	Zhang <i>et al.</i> , 2015
Cascara de arroz	38.1 mg/g	105.42	2	93-94%	Signh <i>et al.</i> , 2012
Madera	5.1 mg/g	1700	2	Nr	Owlad <i>et al.</i> 2009
Cascara de coco	Nr	763	4.5	83.4%	Malaviya y Singh, 2011
Bagazo de oliva	48.5 mg/g	718	2	97%	Malaviya y Singh, 2011

Nr: No reportado

1.2.4.3 Biosorción

La biosorción de cromo por biomateriales ha surgido como una alternativa potencial a las existentes tecnologías fisicoquímicas para la eliminación de cromo del agua. Existen muchos biomateriales como desechos agrícolas, levaduras, bacterias, hongos y algas que por sus capacidades de unión al cromo se pueden utilizar para su eliminación (Sahmoune *et al.*, 2011). La biosorción se define como un proceso de remoción, que utiliza la energía metabólica pasiva, rápida, reversible e independiente de los microorganismos activos o inactivos. Este proceso se basa en el desequilibrio de las fuerzas superficiales que ocurre por el contacto de una superficie sólida con una fase líquida, formando una capa superficial de solutos en el adsorbente y dando como resultado la acumulación de metales por interacciones fisicoquímicas de iones metálicos con componentes celulares de especies biológicas (Vendruscolo *et al.*, 2017).

Se ha establecido que el Cr⁶⁺ tiene afinidad hacia los bioadsorbentes, como bacterias, hongos y microalgas, debido a la presencia de grupos funcionales (hidroxilo, carboxilo,

amino, fenol) en la pared celular (Durán *et al.*, 2018). Los materiales adsorbentes derivados de desechos agrícolas de bajo costo se pueden utilizar para la eliminación y recuperación efectiva de iones de cromo de las aguas residuales (Owlad *et al.*, 2009). También se puede utilizar la biomasa de alfalfa, del alga marina *Sargassum* sp y de hongos, para la eliminación de ambas especies de cromo (Sharma *et al.*, 2008).

Las principales ventajas de la biosorción es su eficacia para reducir concentraciones altas de iones metálicos a niveles muy bajos, el bajo costo de los materiales biosorbentes, ausencia de producción de compuestos secundarios que puedan ser tóxicos, reducción en la generación de residuos químicos y biológicos, bajos requerimientos nutricionales de los biosorbentes y regeneración del mismo (Owland *et al.*, 2009; Vendruscolo *et al.*, 2017).

La utilización de los biosorbentes tiene como desventaja controlar las condiciones de cultivo como la temperatura, pH, requerimientos nutricionales, sustratos inhibidores o metabolitos y oxígeno disuelto, además, se debe tomar en cuenta la composición del efluente, las especies metálicas y su concentración respectiva (Vendruscolo *et al.*, 2017). Una desventaja de usar cultivos axénicos, es la necesidad de mantener condiciones estrictamente controladas que eviten la contaminación de dichos cultivos por otras bacterias y/o compuestos, lo que se refleja en una parte del costo de estos procesos (Durán *et al.*, 2018). En la Tabla 1.7 se muestran algunos biosorbentes utilizados para eliminar el Cr⁶⁺.

Tabla 1.7 Subproductos agrícolas utilizados para eliminar Cr⁶⁺ en agua sintética y en reactores discontinuos

Biosorbente	Concentración de cromo mg/L	Capacidad de absorción mg/g	pH	Eficiencia del tratamiento	Referencia
Microalga <i>Spirulina platensis</i>	150	100.39	3	61.97%	Magro <i>et al.</i> , 2013
Hongo <i>Paecilomyces lilacinus</i>	200	189.13	5.5	100%	Sharma <i>et al.</i> , 2011
Bacteria <i>Arthrobacter viscosus</i>	100	13	4	88.6%	Silva <i>et al.</i> , 2012
Hongo <i>Penicillium griseofulvum</i>	67.8	75.1	2	79.9%	Abigail <i>et al.</i> , 2015
Consorcio granular anaeróbico	100	31.39	6	94%	Durán <i>et al.</i> , 2018
Cáscara de avellana	0.5	8.28	3.5	88.46%	Pehlivan <i>et al.</i> , 2008
Cáscara de nuez	Nr	8.01	3.5	85.42%	Owlad <i>et al.</i> , 2009
Salvado de trigo	200	310.58	2	Nr	Singh <i>et al.</i> , 2009

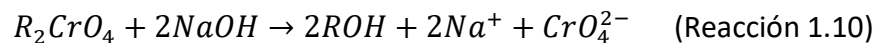
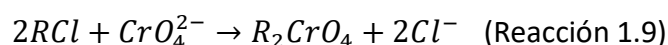
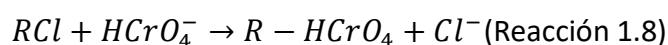
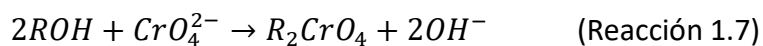
Nr: No reportado

1.2.5. Intercambio Iónico

Proceso mediante el cual, ciertos iones no deseados en la fase líquida son intercambiados por otros iones de la fase sólida que están unidos por fuerza electrostática a las partículas de una resina. Se liberan iones de carga similar en una cantidad químicamente equivalente, sin ningún cambio estructural de la resina; normalmente los iones hidrógeno de la resina, se cambian por los cationes, y los iones hidroxilo de la resina se cambian por los aniones. El proceso es rápido y reversible (Cuellar, 2015) (Malaviya y Singh, 2011).

Es una tecnología probada en la eliminación de bajas concentraciones de cromo. Los intercambiadores de cationes son efectivos para Cr^{3+} por su carga positiva, mientras que los intercambiadores de aniones son apropiados para la eliminación de Cr^{6+} por su carga negativa (Sharma *et al.*, 2008). Una variedad de intercambiadores ha sido probada para la eliminación de cromo, como zeolitas hidrotermales naturales, zeolitas sedimentarias naturales, zeolitas sintéticas y resinas de intercambio iónico. Es importante mencionar que las zeolitas se conocen como intercambiadores de iones muy buenos, debido a su alta capacidad de intercambio de cationes (Malaviya y Singh, 2011).

Las reacciones de intercambio iónico y regeneración para el ion cromato son:



Para eliminar los cromatos del agua con valores de pH ácidos, generalmente se utilizan resinas de intercambio aniónico de base débil. Las resinas se regeneran con una relación estequiométrica de hidróxido de sodio (NaOH) (Sharma *et al.*, 2008).

Las ventajas del intercambio iónico son su selectividad, disminución de compuestos químicos, el cumplimiento de las estrictas especificaciones de descarga, la recuperación y

reutilización de Cr⁶⁺, reducción de las concentraciones de Cr⁶⁺ a niveles cercanos a cero (Malaviya y Singh, 2011; Xiao *et al.*, 2016).

Las principales limitaciones de este método son las siguientes: es altamente sensible al pH de la solución, la regeneración de la resina produce una gran cantidad de residuos de solución alcalina que es un contaminante secundario, el posible ensuciamiento de las resinas, el efecto de otros iones presentes en el agua en la eficiencia de remoción y antes del intercambio iónico se requieren sistemas de pretratamiento apropiados para la eliminación de sólidos en suspensión presentes en el agua; todo esto hace que su operación sea costosa (Malaviya y Singh, 2011; Sharma *et al.*, 2008.). En la Tabla 1.8 se muestran algunas resinas de intercambio iónico utilizadas para eliminar el Cr⁶⁺.

Tabla 1.8 Resinas de intercambio iónico para remover Cr⁶⁺

Resinas de intercambio iónico	Concentración de cromo mg/L	Capacidad de intercambio mg/g	pH	Eficiencia del tratamiento	Referencia
(LCA) agentes de reticulación de cadena larga	1000	0.3-0.8 mmol/g	3-5	98%	Kononova <i>et al.</i> , 2019
Resina ácida a base de polímero hidrofílico	0.13	38	5	99.5%	Owland <i>et al.</i> , 2009
Resina aniónica básica fuerte (Amberlite IRA900)	100	116	Nr	97.7%	Alvarado <i>et al.</i> , 2013
Resina oxihidróxido férrico aniónico	100	200	2	90%	Ren <i>et al.</i> , 2012
Resina de intercambio aniónico D301	100	152.52	1-5	99.4%	Malaviya y Singh, 2011
Resina poliacrílica aniónica D314	500	132.3	2	Nr	Xiao <i>et al.</i> , 2016

Nr: No reportado

1.2.6. Membranas

Este proceso consiste en la separación de partículas o metales en presencia de una barrera semipermeable, que permite el paso del agua; ya que esta barrera entre dos fases restringe el movimiento de iones y moléculas de una manera muy específica. Estos movimientos se

basan en el tamaño de partícula, las diferencias en los coeficientes de difusión, la carga eléctrica y la solubilidad (Malaviya y Singh, 2011).

Existen diferentes tipos de membranas dependiendo del gradiente de presión: Microfiltración, Ultrafiltración, Nanofiltración y Ósmosis inversa; pero es importante mencionar que la Microfiltración y Ultrafiltración no son aptas para remover el cromo del agua, porque solo rechazan material particulado de gran tamaño molecular, por lo cual los iones de cromo no son retenidos. En cambio, la ósmosis inversa y la nanofiltración son capaces de rechazar iones disueltos en el agua por lo que se mencionan a continuación.

1.2.6.1 Ósmosis Inversa

La ósmosis inversa es una herramienta perfecta que puede rechazar partículas de tamaños que oscilan de 10^{-3} a 10^{-4} nm (Malaviya y Singh, 2011). Es un proceso en el cual se reduce el caudal a través de una membrana semipermeable y se ejerce una fuerza de empuje superior a la presión osmótica en dirección opuesta al proceso de ósmosis. De esta forma el agua puede pasar a través de la membrana mientras se retiene el metal pesado (Lenntech, 2020). La ósmosis inversa es capaz de remover hasta el 99.5 % de la contaminación (Cuellar, 2015), y es eficaz en la eliminación de todas las formas de cromo para la producción de agua potable. Evitar que la membrana se ensucie es una consideración muy importante que podría incurrir en costos de inversión y operativos (Sharma *et al.*, 2008).

Dependiendo de las características de la membrana (es decir, la porosidad, el grosor, la rugosidad y la carga de la membrana), la ósmosis inversa funciona de manera efectiva en un amplio rango de pH de 3–11 y de presión 4.5–15 bares. Algunas ventajas son la alta tasa de flujo de agua que maneja, el alto rechazo de sal, resistencia mecánica, estabilidad química y la capacidad de soportar altas temperaturas dependiendo del tipo de membrana (Malaviya y Singh, 2011).

La presión es el parámetro principal que afecta la eliminación de cromo por ósmosis inversa, es decir, a mayor presión, mayor es la eficiencia de eliminación de cromo. Sin embargo, la alta presión provoca un alto consumo de energía, lo que cuestiona la competitividad económica del proceso (Malaviya y Singh, 2011). Además, debido a la presencia de sólidos suspendidos y compuestos oxidados, los pequeños poros de la membrana la hacen más propensa a incrustaciones irreversibles y el ensuciamiento tiene muchos efectos adversos en el sistema de membrana, como la disminución del flujo, un aumento de la presión transmembrana y la biodegradación de los materiales de la membrana. Estos efectos resultan en altos de costos operativos para el sistema de membrana (Barakat, 2011).

1.2.6.2 Nanofiltración

Las membranas de nanofiltración suelen estar cargadas negativamente con una capa selectiva de espesor de $\sim 1 \mu\text{m}$ recubierto sobre el soporte de la capa de membrana ultraporosa que controla todas las propiedades de transporte por difusión, convección y la exclusión de Donnan. Permite la operación a baja presión, alto flujo de permeado y no requiere ninguna adición química. Se caracteriza por diámetros de poro en el rango de nanómetros y retención de iones multivalentes (Malaviya y Singh, 2011). La naturaleza cargada de la superficie de la membrana permite la separación selectiva de ciertos iones sobre otros, particularmente para especies iónicas distintas de monovalentes y separación de compuestos metálicos, dependen del pH de la solución en condiciones específicas (Muthukrishnan *et al.*, 2008).

La separación de Cr^{6+} depende de la presión de operación, el pH de la solución y la concentración de alimentación inicial en términos de Cr^{6+} . Se encontró que el rechazo de Cr^{6+} en un amplio rango de pH (2–11) y concentraciones (5–2000 mgL^{-1}), con diferentes membranas de nanofiltración, estaba en el rango de 47–99.7% (Malaviya y Singh, 2011).

De igual manera que la osmosis inversa, la nanofiltración presenta la desventaja de altos costos operativos debido que la membrana es propensa a la suciedad y su reemplazo es costoso.

1.3. Escorias metalúrgicas

Existe gran variedad de procesos metalúrgicos para la obtención y recuperación de metales, pero cada uno de ellos producen residuos inevitables como la formación de escorias que contienen sustancias inútiles de un mineral, además se encuentran en cualquier proceso metalúrgico que implique fundiciones (Lovera *et al.*, 2004). Las escorias, por su composición, pueden ser utilizadas como materia prima en procesos productivos y ser un subproducto de la industria siderúrgica (SEMAR-CANA, 2006). Sus características químicas y físicas dependen del tipo o tipos de material procesado o el metal de extracción, los pasos de procesamiento, los diversos flujos añadidos y sus cantidades, las condiciones del horno y las condiciones de enfriamiento (Piatak, 2018).

1.3.1. Definición y clasificación de las escorias

Las escorias metalúrgicas son subproductos generados de las operaciones de fundición de metales, es decir, son materiales que se producen en paralelo o como consecuencia de la producción de un producto primario (hierro y acero), a través de la combinación de un material fundido con la ganga o porción sin valor del mineral. Están formados principalmente por silicatos de calcio y ferritas, que están combinados con óxidos, fundentes (carbonatos y silicatos), aluminio, hierro, manganeso, calcio, magnesio, caliza, ceniza, revestimiento del horno y de otros elementos químicos que son agregados al horno durante la fundición (SEMARNAT, 2009) (SEMAR-CANA, 2006) (EUROSLAG, 2018).

De acuerdo con la literatura, las escorias se clasifican en dos grupos: las escorias ferrosas de la producción primaria de hierro y del acero, y las escorias no ferrosas de la producción de metales básicos como níquel, zinc, cobre y algunos metales preciosos (Piatak, 2018).

Las escorias ferrosas se crean durante la recuperación de hierro a partir de minerales naturales o materiales reciclados de la producción hierro o acero. Además, se producen diferentes tipos de escoria en los diversos hornos utilizados. Los óxidos de hierro se reducen a hierro fundido en el horno mediante la adición de un fundente como piedra caliza o

dolomita, un combustible y un reductor como el coque. Dependiendo de la velocidad y método de solidificación las escorias son afectadas en sus propiedades fisicoquímicas e influye en sus usos comerciales; estas escorias son: escorias enfriadas por aire, escorias expandidas, escorias peletizadas y escorias granuladas (Piatak *et al.*, 2015).

Las escorias de acero se producen cuando el hierro fundido procedente del alto horno y la chatarra de acero se combinan con aleaciones para producir un tipo particular de acero. Los tipos de escoria de acero primaria generalmente se clasifican según el tipo de horno utilizado: hogar abierto, horno de oxígeno básico (BOF) y horno de arco eléctrico (EAF) (Piatak *et al.*, 2015).

Las escorias no ferrosas se producen durante la recuperación de metales básicos de minerales naturales. En general, hay tres pasos involucrados en el procesamiento de minerales: concentración, tostado y fundición. El mineral se concentra primero mediante una combinación de los siguientes métodos: trituración, molienda, separación por gravedad, flotación o lixiviación. Después, en el proceso de tostado, se oxidan los minerales y durante la etapa de fundición se agregan: SiO_2 , piedra caliza o fuentes de hierro (piedra de hierro silicatos de hierro u óxidos de hierro) como fundentes; coque, carbón o madera como combustible; y un agente reductor. La escoria se produce durante la fundición y algunos posibles pasos adicionales de refinación. Los tipos de hornos utilizados para fundir minerales no ferrosos incluyen los altos hornos, reverberación, arco eléctrico u oxígeno (Piatak *et al.*, 2015).

1.3.2. Características fisicoquímicas

Las propiedades físicas y químicas de las escorias dependen de la química de la masa fundida en el horno; así como de las condiciones de enfriamiento una vez que la escoria se retira del horno (Piakat, 2018). Las escorias ferrosas tienen propiedades químicas que varían, pero una característica común de estas escorias es que resultan de fundiciones a base de cal y sílice, por lo que el óxido de calcio (CaO) y la sílice (SiO_2) son sus componentes

principales (EUROSLAG, 2018). La escoria de cobre por lo general contiene aproximadamente 1% Cu y 40% Fe, el resto predomina SiO₂, pero también hay menores cantidades de otros elementos (Sarfo *et al.*, 2017).

1.3.2.1. Características Físicas

Área superficial

Es la superficie total del sólido, incluyendo imperfecciones, donde se tienen factores como tamaño, forma de partículas y porosidad del material. Se sabe que la escoria de BOF muestra una gran superficie heterogénea. La heterogeneidad de la superficie de escoria de BOF proviene de dos fuentes: geométricas y químicas. La heterogeneidad geométrica (porosidad) es el resultado de diferencias en el tamaño y forma de los poros, así como hoyos, vacantes y escalones. La heterogeneidad química se asocia con diferentes grupos funcionales en una superficie, y con diversos contaminantes superficiales (Xue *et al.*, 2009).

1.3.2.2. Características Químicas

Composición química

La composición química de la escoria es el resultado del mineral, los flujos, el combustible y las condiciones del horno (Piatak, 2018). La escoria de alto horno tiene como principal composición sílice y alúmina del mineral de hierro original (ganga ácida "arcillosa" del material de hierro y de las cenizas de azufre del coque), con óxidos de calcio y magnesio (ambos compuestos básicos) de las calizas más o menos dolomíticas utilizadas como fundentes. También estos componentes se utilizan para los procesos BOF y EAF, por lo cual estas escorias en su composición son similares a la escoria BF, pero con la diferencia de que tienen mayor contenido de hierro y manganeso (Proctor *et al.*, 2000).

Las escorias de acero tienen alto contenido de CaO, y bajas cantidades de fósforo y azufre, por lo cual se reutilizan como material de flujo en el proceso de fabricación de acero para reemplazar la piedra caliza (Navarro *et al.*, 2010). La mayoría de las escorias de acero consisten principalmente en CaO, MgO, SiO₂ y FeO, y debido a su porcentaje en masa, estos óxidos van a cambiar con diferentes procesos de fabricación de acero, materias primas,

incluso refrigeración y condiciones del horno (Xue *et al.*, 2009). En la Tabla 1.9 se presenta la composición química para diferentes tipos de escoria.

Tabla 1.9 Rangos de composición química de escorias de hierro, acero y cobre

Compuesto en % peso	Hierro	Hierro	Acero	Acero	Cobre	Cobre
	Piatak <i>et al.</i> , 2015	Mercado <i>et al.</i> , 2013	Guo <i>et al.</i> , 2018	Mercado <i>et al.</i> , 2018	Li <i>et al.</i> , 2018	Sarfo <i>et al.</i> , 2017
CaO	36.1	32.88	42.92	42.1	6.81	2.76
SiO ₂	35.3	39.08	11.51	33.3	32.86	28.07
Al ₂ O ₃	14.3	12	1.4	15.3	3.7	3.01
MgO	8.78	10.16	4.36	5.7	1.58	0.53
FeO	1.6	1.63	Nr	0.44	46.72	53.64
MnO	1.9	1.42	4.04	Nr	0.18	Nr
TiO ₂	0.63	1.57	Nr	Nr	0.21	Nr
S	1.27	Nr	0.07	Nr	Nr	Nr
P	Nr	0.035	0.83	Nr	0.12	Nr

Nr: No reportado

Fases mineralógicas

El análisis mineralógico o de fases cristalinas de las escorias se realiza por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia de absorción infrarroja y microscopía de luz reflejada. Es importante entender que las fases cristalinas que se encuentran en la escoria, aunque sean de origen antropogénico, se denominan minerales (Piatak *et al.*, 2019).

Las fases cristalinas de la escoria de acero resultan principalmente de su composición química y la velocidad de enfriamiento aplicada durante el proceso, por lo cual se puede esperar que la composición mineralógica también sea diferente. Los principales componentes minerales de la escoria de acero son: C₃S, C₂S, wustita, aluminoferrito dicálcico y cal (Guo *et al.*, 2018). La Tabla 1.10, muestra los minerales identificados en escorias de acero y cobre.

Tabla 1.10 Minerales identificados en escorias de cobre y acero

ESCORIA DE COBRE		ESCORIA DE ACERO	
MINERAL	FORMULA QUÍMICA	MINERAL	FORMULA QUÍMICA
Aluminosilicato de Fe-Ca	$Fe_{1.2}Ca_{0.5}Al_{0.3}SiO_4$	Wustita	FeO
Bornita	Cu_5FeS_4	Silicato dicálcico	$2CaO.SiO_2$
Calcocita	Cu_2S	Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$
Fayalita	Fe_2SiO_4	Aluminoferrito dicálcico	$Ca_2(Fe, Al, Ti)_2 O_5$
Magnetita	Fe_3O_4	Fluorita	CaF_2
Hierro	Fe	Periclasa	MgO
Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Cal	CaO
Alúmina	Al_2O_3		
Cuarzo	SiO_2		
Aluminosilicato complejo	$Fe_{1.4}Ca_{0.5}AlSi_5O_7$		
Pirrotita	FeS		
Biotita	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$		

Fuente: Sargo *et al.*, 2017

Fuente: Guo *et al.*, 2018

Acidez y basicidad

Una de las propiedades para representar la estructura de las escorias, es la acidez y basicidad; por lo tanto, si la escoria contiene alto contenido de SiO_2 se define como ácida y si tiene CaO se denomina básica (Mills *et al.*, 2013). Este concepto se introdujo cuando se observó que algunos óxidos de las escorias se disuelven en el agua formando un ácido, y otros cuando se disuelven forman una base. Aunque el SiO_2 es insoluble en agua, fue considerado como el anhídrido de varios ácidos silícicos: orto H_4SiO_4 , meta H_2SiO_3 y poli H_4SiO_8 , en los cuales los átomos de hidrógeno pueden reemplazarse por metales para formar silicatos (Habashi, 1986).

En su forma más simple, la basicidad se muestra con la ecuación 1.1:

$$Basicidad: \frac{XCao}{XSiO_2} \quad (Ecuación 1.1)$$

Donde X es fracción mol

Sin embargo, existe otro grupo de componentes indeseables en los minerales que tienen la capacidad de combinarse con el flujo ácido o básico; estos se llaman óxidos anfóteros (Fe_2O_3

y Al_2O_3). Por ejemplo, Al_2O_3 se puede combinar con SiO_2 para formar silicatos de aluminio. (Habashi, 1986). La basicidad se determina con la ecuación 1.2:

$$Basicidad = \frac{XCaO}{XSiO_2 + XAl_2O_3} \text{ (Ecuación 1.2)}$$

Donde X es fracción mol

Las escorias acidas de alto horno son aquellas cuya relación CaO/SiO_2 es inferior a 1, y se obtienen en procesos siderúrgicos de minerales pobres en Fe. Las escorias básicas están constituidas principalmente de melilita y merwinita mientras que las acidas están formadas de melilita y dióxido (Puertas, 1993).

Las escorias de acero pueden alcalinizar las soluciones acuosas aumentando el pH, debido al contenido de óxidos que tienen, que, al contacto con el agua, se convierten en hidróxidos. La basicidad de la escoria es conferida por los óxidos de calcio, magnesio, aluminio, hierro y manganeso (Bonenfant *et al.*, 2009).

1.3.3. Cifras de producción de escorias metalúrgicas

La escoria de cobre que se origina durante la producción pirometalúrgica, produce, por cada tonelada de metal, alrededor de 2.2 - 3 toneladas de escoria que se disponen cerca del sitio de la fundición (Sarfo *et al.*, 2017). Cada año se generan aproximadamente 24.6 millones de toneladas de escoria de la producción mundial de cobre (Gorai *et al.*, 2003). En el año 2015 se generaron aproximadamente 68.7 millones de toneladas de la industria mundial; siendo China el país de mayor producción con 20.25 millones de toneladas de escoria de cobre (Sharma *et al.*, 2017).

La producción mundial de escoria de hierro puede estimarse del 25% al 30% de la producción de hierro bruto, y de la escoria de horno de acero del 10% al 15% de la producción de acero bruto. Sobre esta base se estima que la producción global de escoria de hierro en 2018 fue de 300 a 360 millones de toneladas, y la escoria de acero de 190 a 290 millones de toneladas (U.S. Geological Survey, 2019).

1.3.4. Aprovechamiento de las escorias

Actualmente, a pesar del uso general de productos de escoria metalúrgica, todavía se continúa la discusión sobre si la escoria es un residuo o un subproducto; ya que en varios países consideran las escorias como subproductos, sin embargo, en otros como residuos (Euroslag, 2020).

En México, la NOM-052-SEMARNAT-2005, indica que las escorias metalúrgicas no se encuentran clasificadas como residuos peligrosos, excepto las escorias provenientes del horno en la producción secundaria de cobre que se clasifican como tóxicas (SEMARNAT, 2005). Además, se implementó un convenio de concertación entre SEMARNAT y CANACERO, donde se elaboró el instrumento Técnico Normativo “CVSC-ITN02-2003”; donde se menciona la reutilización, acopio, almacenamiento y valorización de las escorias. Las opciones de reciclaje son las siguientes: industria de la construcción y metalúrgica, base de pavimentación para caminos y autopistas, transportes y otros usos ambientales.

El Diario Oficial de la Federación publicó en el 2006, “AVISO por el que se señalan las opciones de reciclabilidad de las escorias generadas en los procesos de producción del hierro y del acero, así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio.”, se indica que las escorias no son clasificadas residuos peligrosos y serán consideradas como subproductos para su posible reutilización en otros procesos productivos (SEGOB, 2006).

1.4. Remoción de cromo con escorias metalúrgicas

Se han realizado diversos estudios sobre la remoción de cromo utilizando escorias metalúrgicas. Kiyak *et al.* (1999) investigaron la capacidad de la escoria de Fundición de Cobre (CSS) para reducir el Cr^{6+} en soluciones acuosas. Estos autores observaron, que el grado de reducción depende de las cantidades de ácido y de reductor, el tiempo de contacto, la concentración de Cr^{6+} , la temperatura de la solución y el tamaño de partícula de la CSS. La eficiencia de reducción aumentó con el aumento de la temperatura de la solución, lo que demuestra que el proceso es endotérmico. El cromo reducido, el hierro y otros metales disueltos de la CSS se precipitaron de manera efectiva mediante el uso de una solución de NaOH.

Erdem *et al.* (2005) estudiaron la eliminación de cromo hexavalente por una escoria de ferrocromo (FS). Se realizó una reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} , mediante la disolución de la escoria en medio ácido, se liberaron iones Fe^{2+} que reaccionaron con Cr^{6+} para reducirlo a Cr^{3+} y posteriormente precipitarlo. Se encontró que la cantidad adicionada de ácido es un parámetro que afecta la reducción de Cr^{6+} . Una dosis de 10 g/L de FS y 3.5 mL/L de H_2SO_4 (5M) fueron suficientes para reducir todo el Cr^{6+} en la solución modelo de 10 mg/L Cr^{6+} y para un tiempo de contacto de 60 min a 25°C.

Han *et al.* (2016) utilizaron la escoria de horno básico al oxígeno (BOFS) para eliminar el cromo hexavalente de aguas residuales mediante un proceso redox, debido a la presencia de minerales que contienen Fe^{2+} . Los resultados muestran que el Cr^{6+} puede ser eliminado eficazmente en condiciones ácidas apropiadas. El Fe^{2+} es el responsable de la eliminación de Cr^{6+} y se derivó principalmente de la disolución de FeO y Fe_3O_4 en BOFS.

Park *et al.* (2008) investigaron la viabilidad de utilizar la escoria que contiene hierro para eliminar el Cr^{6+} de la fase acuosa en un sistema por lotes. El mecanismo de Cr^{6+} para su eliminación por la escoria fue su reducción a Cr^{3+} por el Fe^{2+} liberado de la escoria bajo condiciones ácidas. Un gramo de la escoria podría eliminar 56.1 (\pm 0.5) mg de Cr^{6+} a pH 2. La tasa de eliminación de Cr^{6+} incrementó con una disminución del pH o aumento de la dosis de escoria.

Srivastava *et al.* (1997) utilizaron escorias de alto horno activada para eliminar el cromo por lotes. La escoria fue activada por aire en una mufla a 600 °C durante una hora y la adsorción de la escoria sigue los modelos de Freundlich y Langmuir. El pH óptimo para la eliminación de cromo es de 1 a temperatura de 30°C. La adsorción se da a un pH muy bajo, debido a la carga superficial en la escoria que depende del valor de punto de carga cero (PZC) que es 2.8; por lo tanto, la superficie tuvo una alta densidad de carga positiva en una región de pH 1 y da una alta captación de aniones de dicromato (Cr_2O_4)²⁻.

Ochola *et al.* (2004) estudiaron la viabilidad de utilizar escoria de acero a partir Residuos Calizos Reutilizados (RLR) para eliminar el cromo hexavalente en fase acuosa. La caracterización física de RLR demostró que están compuestos de varios minerales, algunos pueden reducir y otros adsorber Cr^{6+} . Las pruebas con RLR en agua desionizada mostraron una significativa disminución del potencial redox (Eh); en presencia de oxígeno el Eh bajó entre 50 y 100 mV, mientras en ausencia de oxígeno el Eh presentó valores tan bajos como -200 mV. Estos resultados llevan a la conclusión de que el potencial redox fue el responsable de la reducción de cromo hexavalente por RLR.

Sinha *et al.* (2017) realizaron un estudio de factibilidad para evaluar la eliminación de Cr^{6+} de las aguas residuales de las minas utilizando escoria de alto horno como agente reductor. La escoria utilizada fue de tamaño de 0–6 mm (tamizando con el tamiz malla 3), una velocidad de agitación de 150 rpm, un tiempo de reacción de 60 min, un pH ácido en el rango 2-3 y diferentes relaciones de líquido: sólido (0.02 a 0.2 g/mL). Se logró la eliminación máxima de Cr^{6+} del 99.71% con la relación líquido: sólido de 0.2 g/mL, cumpliendo las normas de CPCB (Junta Central de Control de la Contaminación de la India).

En la Tabla 1.11 se muestran los estudios realizados sobre la remoción de cromo con escorias metalúrgicas.

Tabla 1.11 Estudios de remoción de cromo con escorias metalúrgicas

PROCESO	MEDIO			MATERIAL DE REMOCIÓN			METAL		REACTOR			REFERENCIA
	Tipo	pH	T	Tipo	Tamaño de partícula	Dosis	Tipo	Dosis	Tiempo	Tipo	Velocidad de agitación	
Reducción Precipitación	Agua destilada	3	25°C	Escoria de cobre	74 µm malla 200	10 g/L	Cr (VI)	100 mg/L	45 min	Batch	500 rpm	Kiyak <i>et al.</i> , 1999
Reducción Precipitación	Agua destilada	3.8	25°C	Escoria de ferrocromo	74 µm malla 200	10 g/L	Cr (VI)	10 mg/L	60 min	Batch	200 rpm	Erdem <i>et al.</i> , 2005
Reducción Precipitación	Aguas residuales sintéticas	ácido	25°C	Escoria de acero	0.038 mm malla 400	10 g/L	Cr (VI)	100 mg/L	90 min	Batch	-	Han <i>et al.</i> , 2016
Reducción Precipitación	Agua destilada	2	25°C	Escoria de hierro	0.5 mm malla 35	5 g/L	Cr (VI)	50 mg/L	30 min	Batch	-	Park <i>et al.</i> , 2008
Reducción Precipitación	Aguas residuales	2 a 3	25°C	Escoria de hierro	6.73 mm malla 3	0.2 g/L	Cr (VI)	1.71 ppm	60 min	Batch	150 rpm	Sinha <i>et al.</i> , 2017
Adsorción Precipitación	Aguas residuales	ácido	25°C	Escoria de acero	0.058 – 0.38 mm	2 g	Cr (III)	5.124 g	30 min	Batch	120 rpm	Li <i>et al.</i> , 2011
Adsorción	Agua destilada	4.5	25°C	Escoria de hierro	2-4 mm malla 10-5	10 g	Cr (III)	20 mg/L	30 min	Batch	150 rpm	Nehrenheim <i>et al.</i> , 2008)
Adsorción	Agua destilada	1	30°C	Escoria de hierro	74 µm malla 200	0.1 g	Cr (VI)	0.00096 M en 10 mL de sol.	60 min	Batch	-	Srivastava <i>et al.</i> , 1997
Reducción	Agua desionizada	2	25°C	Escoria de acero	-	20 g	Cr (VI)	22.1 mg/L	-	Batch	30 rpm	Ochola <i>et al.</i> , 2004

CAPITULO 2. METODOLOGÍA GENERAL, MATERIALES, TÉCNICA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.1. Metodología experimental general

El desarrollo experimental de esta investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental, del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México. La metodología para llevar a cabo la remoción de cromo del agua aplicando escorias de cobre y acero, se muestra de forma general en la Figura 2.1 También en este capítulo se describen materiales y reactivos utilizados durante las pruebas; la técnica experimental para la remoción de cromo con escorias de cobre y acero, y las técnicas analíticas empleadas para la caracterización del agua de estudio.

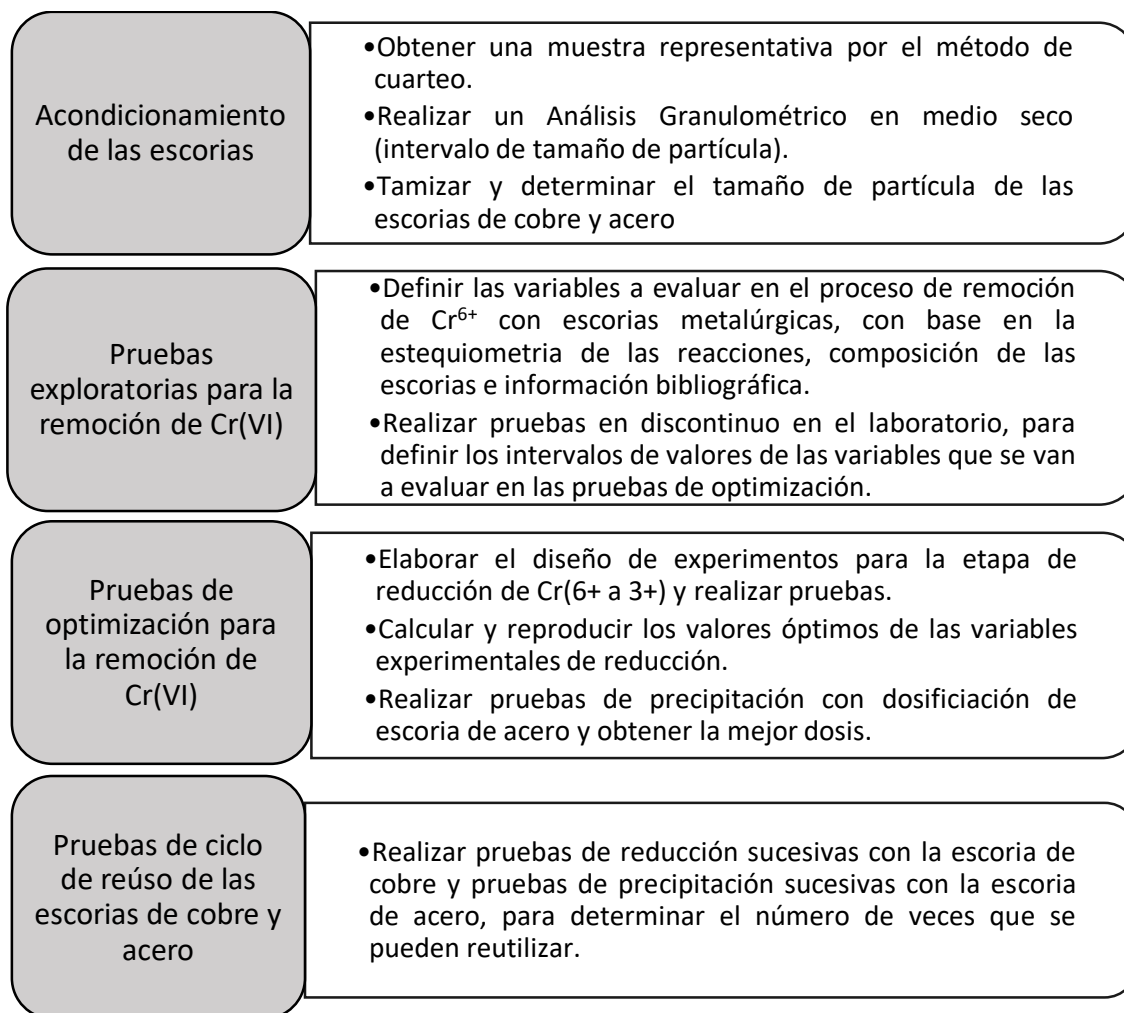


Figura 2.1 Etapas de la Metodología Experimental

2.2. Materiales y reactivos

2.2.1. Reactivos, materiales y equipos

Los reactivos empleados durante las pruebas de remoción fueron: solución madre (500 mg/L) de dicromato de potasio 99.9% (marca Baker Analyzed) preparada con agua destilada; para el ajuste de pH de las soluciones preparadas en las pruebas, se utilizaron el ácido sulfúrico 98.99% (marca J.T. Baker) e hidróxido de sodio 97% (marca Tecsiquim), según fuera el caso. En la cuantificación de cromo hexavalente se utilizaron: indicador difenilcarbazida (marca Meyer) y acetona (marca Reasol) (NMX, 2014). Para cuantificar cromo total se empleó el kit Total Chromium Method 8024 (marca HACH) para espectrofotómetro y consiste en la oxidación de Cr^{6+} por hipobromito alcalino (HACH, 2018). Para hierro total se usó el kit Iron Test Spectroquant #1.14761.0001 (marca Merck) que consiste en un método fotométrico y se utiliza el anión tioglicolato como agente acomplejante del hierro (Merck, 2018). Para lavar toda la cristalería se empleó Extran MA 05 (marca Merck) y una disolución al 10% en volumen de ácido nítrico 70% (marca J.T. Baker) en agua destilada.

Los materiales utilizados fueron: tubos de ensayo de 10 mL para la determinación de Cr^{6+} , Cr total y Fe total; matraces Erlenmeyer de 250 ml; para la filtración de muestras de cromo total se utilizó un Swinnex de 13mm de diámetro y membranas de 0.2 μm \emptyset de poro marca Millipore; para filtrar las muestras de hierro y Cr^{6+} se utilizó Swinnex de 25mm de diámetro y membranas de 0.45 μm \emptyset de poro marca Millipore.

Los equipos que se usaron son: agitador orbital modelo SHAKER E-Class 2000 marca Barnstead Lab-Line, medidor de pH portable modelo Orion 4 Star marca Thermo Scientific, parrilla con agitación magnética y calentamiento modelo Cimarec SP131325 marca Thermo Scientific, espectrofotómetro modelo Genesys 10S UV-Vis marca Thermo Scientific, fotómetro modelo Nova 60 marca Merck y espectrofotómetro DR 3900 marca HACH.

Es importante mencionar la preparación de la solución madre de cromo hexavalente con agua destilada, porque de ahí se calcula el volumen que se requiere para las concentraciones iniciales de Cr^{6+} . Se pesaron 141.4 mg de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

previamente secado a 105 °C durante 1 hora, para eliminar la humedad presente, y luego se diluyó con agua destilada en un matraz aforado hasta 100 mL. La concentración de masa de Cr⁶⁺ es de 500 mg/L, es decir, un 1 mL de esta solución equivale a 0.5 mg de Cr⁶⁺.

$$\left(\frac{103.98g Cr}{294.19 gK_2 Cr_2O_7} \right) 0.1414 g K_2 Cr_2O_7 = 0.0499 g Cr$$

$$\left(\frac{0.0499g Cr}{100 mL} \right) 1000 mL = 0.499g Cr = 499 mg Cr$$

Concentración de masa de Cr⁶⁺ es de 500 mg/L

Para calcular el volumen que se necesita para cualquier concentración inicial de Cr⁶⁺, se utiliza la siguiente fórmula:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

$$(V_1) = \frac{(C_2)(V_2)}{C_1}$$

Donde:

C₁ = Concentración inicial

V₁ = Volumen inicial

C₂ = Concentración final

V₂ = Volumen final

2.2.2. Agua subterránea contaminada con Cr⁶⁺

Agua contaminada con cromo proviene del predio Excromatos de México, ubicado en la colonia Lechería en el municipio de Tultitlán, Estado de México. En la zona existen varios pozos contaminados por cromo y el agua de este estudio proviene del pozo llamado Cromatos 1, tiene como coordenadas geográficas N 19°37'08.9" y W 99°10'58.2". El pozo fue perforado en marzo de 2010 a una profundidad de 200 metros y el agua se extrajo de diferentes profundidades (160, 130 y 115 metros). El caudal aproximado de extracción fue de 1.5 L/s y se llenó un contenedor de 12,000 L de capacidad para trasladarlo a las instalaciones del IMTA en Jiutepec, Morelos (SEMARNAT Y IMTA, 2011). En el Anexo B, se encuentra la calidad del agua del Pozo Cromatos 1.

2.2.3. Escorias metalúrgicas de las industrias del cobre y del acero

Se emplearon escorias de cobre (EC) procedentes del proceso de obtención de Alto horno, provenientes de una empresa metalúrgica del estado de Sonora, México. También se utilizaron escorias de acero (EA) de un proceso de obtención de Horno básico al oxígeno provenientes de una planta metalúrgica ubicada en el estado de Coahuila, México.

La Tabla 2.1 muestra la composición química de las escorias metalúrgicas de cobre y acero utilizadas en este estudio, determinada por medio de Fluorescencia de Rayos X y reportada por (Mercado, 2013; García *et al.*, 2017). De las escorias de cobre, el óxido de interés es el óxido de hierro III (Fe_2O_3) por su alto contenido de hierro y de las escorias de acero el óxido de calcio (CaO) por su contenido de calcio. En el ANEXO C se describe el análisis de Fluorescencia de Rayos X.

Tabla 2.1 Contenido de óxidos de las escorias de acero y cobre

Tipo de escoria	Proceso de obtención	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	MnO	TiO_2	P_2O_5	Na_2O	K_2O
Cobre	Alto Horno	61.47	0.63	0.29	3.85	26.19	0.07	0.38	0.09	0.19	1.22
Acero	Horno básico al oxígeno	26.3	40.6	10.8	4.5	11.6	2.7	0.5	1.8	0	0.1

* El contenido de óxidos están en porcentaje %.

La Tabla 2.2 muestra las fases mineralógicas de las escorias de cobre y acero que se usaron en este estudio, determinadas por Difracción de Rayos X y reportada por (Mercado, 2013; García *et al.*, 2017). Esta técnica permite saber el tipo y contenido de minerales de hierro y calcio de las escorias que se utilizaron. En el ANEXO C se describe el análisis de Difracción de Rayos X.

Tabla 2.2 Fases mineralógicas con porcentaje de abundancia

Escoria	Fase mineralógica	% en peso
Cobre	Olivino (FeMgO_4Si)	67
	Magnetita (Fe_2O_3)	33
Acero	Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	29.9
	Óxido de calcio y hierro (CaFe_2O_4)	12.9
	Larnita hidratada ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	6.6
	Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	38.1

2.3. Técnica experimental para la remoción de cromo con escorias metalúrgicas

Todas las pruebas de remoción de cromo con escorias de cobre y acero se realizaron en reactor discontinuo o batch, en matraces Erlenmeyer de 250 mL; para la concentración inicial de Cr^{6+} , se preparó con agua real contaminada con cromo o agua destilada con dicromato de potasio, las cantidades dependen de la concentración predeterminada de mg Cr^{6+} /L ha utilizar, y se agregó ácido sulfúrico al 50% para ajustar a pH 2. Para la etapa de reducción del cromo hexavalente se adicionó una dosis de escoria de cobre con tamaño de partícula establecida. Una vez preparada la solución, se colocó el matraz en un agitador orbital a una velocidad y tiempo predeterminados. Después se filtraron las muestras a $0.45 \mu\text{m}$ \emptyset , se midió Cr^{6+} y hierro disueltos, para medir cromo total se filtró a $0.2 \mu\text{m}$ \emptyset la muestra.

Para la etapa de precipitación se agregó una dosis de escoria de acero con tamaño de partícula establecida, se agitó a una velocidad y tiempo predeterminados, luego se dio un tiempo de sedimentación. Al finalizar, se midió el pH, se filtró a $0.45 \mu\text{m}$ \emptyset las muestras para medir Cr^{6+} y hierro disueltos, para cromo total se filtró a $0.2 \mu\text{m}$ \emptyset la muestra. La Figura 2.2 muestra de manera general las etapas de la técnica Experimental que se acaba de mencionar.

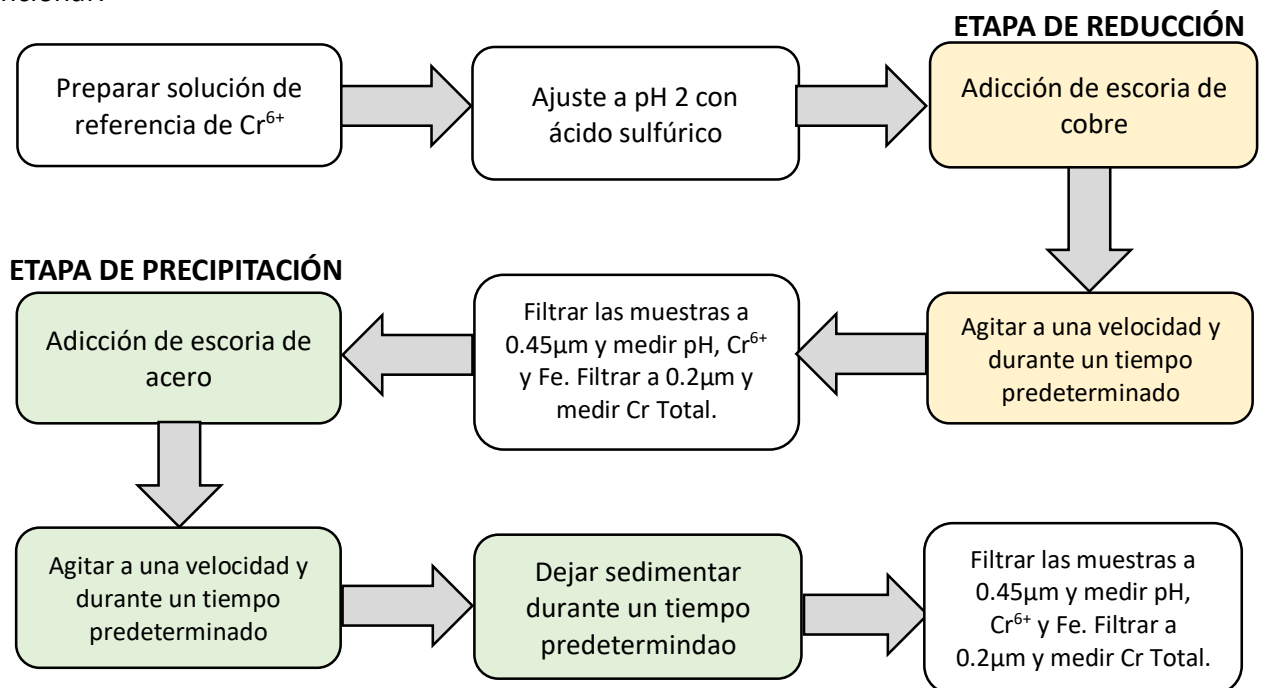


Figura 2.2 Etapas de la Técnica Experimental global utilizada para la remoción de cromo

2.4. Técnicas Analíticas

2.4.1. Caracterización del agua de estudio

Las muestras de agua se recolectaron en bidones de 20L, que previamente fueron lavados con solución de ácido nítrico (HNO_3) al 10% y Extran MA 05; se guardaron en el laboratorio de Ingeniería Ambiental en el Instituto de Ingeniería UNAM. Es importante analizar el agua de estudio para determinar sus características y qué parámetro puede afectar durante la experimentación. Los análisis fisicoquímicos de la Tabla 2.3 se basaron en procedimientos de normas nacionales e internacionales con equipos del laboratorio del Instituto de Ingeniería UNAM.

Tabla 2.3 Caracterización del agua de estudio

PARÁMETRO	TÉCNICA	EQUIPO
pH	NMX-AA-008-SCFI-2000	pH-metro Orion 4 Star Thermo
Hierro total	Spectroquant #1.14761.0001 Merck	Fotómetro Nova 60 Merck
Cromo hexavalente	NMX-AA-044-SCFI-2014	Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific
Cromo total	Método 8024- Oxidación de hipobromito alcalino. HACH.	Espectrofotómetro DR 3900 HACH.

2.4.2. Cuantificación de cromo hexavalente

Para la cuantificación de cromo hexavalente se utilizó el método colorimétrico de difenilcarbazida, que se establece en la norma NMX-AA-044-SCFI-2014 y se basa en la reacción del cromo hexavalente con 1,5-difenilcarbazida en medio ácido; el cual consiste que el cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente y el reactivo se oxida a difenilcarbazona; este compuesto forma un complejo de color rojo-violeta con el cromo trivalente naciente (Figura. 2.3) (Doria *et al.*, 2013), que puede ser medido espectrofotométricamente a una longitud de onda de 540nm. La intensidad de color es proporcional a la concentración de cromo hexavalente en la muestra. La curva de calibración del cromo hexavalente se encuentra en el Anexo E.

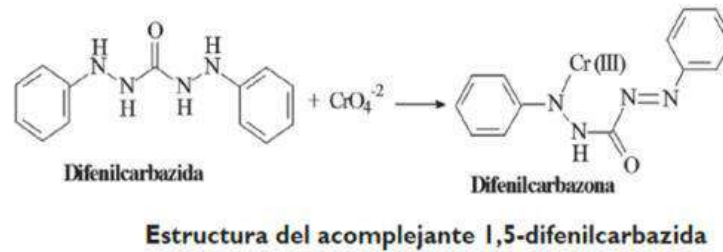


Figura 2.3 Reacción del método colorimétrico de difenilcarbazida

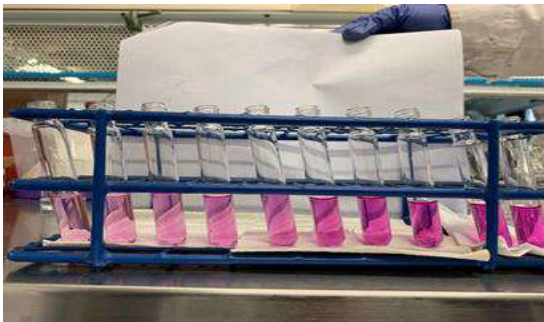


Figura 2.4 Muestras con diferentes concentraciones de Cr⁶⁺



Figura 2.5 Espectrofotómetro UV-Vis

2.4.3. Cuantificación de cromo total

La determinación de cromo total se llevó a cabo con el Kit de análisis Total Chromium Method 8024 de la marca HACH para espectrofotómetro. El método reside que el cromo trivalente en la muestra se oxida a la forma hexavalente por el ion hipobromito en condiciones alcalinas, después la muestra se acidifica. El contenido total de cromo se determina por el método de 1,5 difenilcarbazida. Y el cromo trivalente se determina restando los resultados de una prueba de cromo hexavalente separada de los resultados de la prueba de cromo total. El intervalo de medición del kit es de 0.01 -0.7 mg/L Cr, con una precisión (intervalo de confianza del 95%) de 0.47-0.53 mg/L Cr y sensibilidad de 0.005 mg/L Cr (HACH, 2018).



Figura 2.6 Kit Total Chromium Method 8024



Figura 2.7 Espectrofotómetro DR 3900 HACH

2.4.4. Cuantificación de hierro total

Para esta cuantificación se utilizó el Kit de análisis Test Hierro Spectroquant #1.14761.0001 de la marca Merck. El método fotométrico consiste que todos los iones hierro se reducen a iones hierro (2+). Éstos, en medio amortiguado con tioglicolato que es un fuerte agente acomplejante del hierro, forman con un derivado de triazina un complejo de coloración violeta rojizo que determina fotométricamente hierro total (Merck, 2018). El intervalo de medición del kit de hierro es de 0.05 - 5 mg/L de Fe, con un límite de detección de ± 0.03 mg/L y sensibilidad de 0.02 mg/L de Fe. Para obtener la medición se utilizó un espectrofotómetro Spectroquant Nova 60, marca Merck.



Figura 2.8 Kit Spectroquant #1.14761.0001



Figura 2.9 Espectrofotómetro Nova 60

CAPITULO 3. ACONDICIONAMIENTO DE LAS ESCORIAS

3.1. Muestra representativa por Método de cuarteo

Las escorias metalúrgicas fueron obtenidas de empresas mineras ubicadas al norte del país. Para obtener una muestra representativa y homogénea de las escorias se utilizó el método de cuarteo de la Norma Mexicana NMX-AA-15-1985 modificada en 1992 y la Norma ASTM C702-98-2003. Este método consiste en:

- 1.- Colocar la cantidad total disponible de escoria sobre una superficie plana, dura y limpia de 4m x 4m donde no pueda haber pérdida de material ni contaminación con materiales extraños.
- 2.- Mezclar con una pala hasta homogeneizar el material, y después acomodarlo en una pila cónica, depositando cada paleada sobre la anterior.
- 3.- Por medio de la pala ejercer presión sobre el vértice, aplanar con cuidado la pila hasta obtener un espesor y un diámetro uniforme.
- 4.- Dividir la pila aplanada en cuatro partes iguales con la pala.
- 5.- Eliminar las partes diagonales opuestas.
- 6.- Volver a mezclar y homogeneizar el material restante y cuartearlo sucesivamente, hasta reducir la muestra al tamaño requerido para las pruebas.

La muestra representativa de las escorias se sometió a una molienda, ya que es necesario la reducción de partículas a diferentes granulometrías. Se empleó un molino de bolas para la molienda de las escorias, seguido de un tamizado en un equipo Ro-tap con diferentes tamices de mallas 140, 200, 325 y 400 (0.105 mm, 0.074 mm, 0.044 mm y 0.038 mm). La figura 3.1, muestra el método de cuarteo que se llevó a cabo.

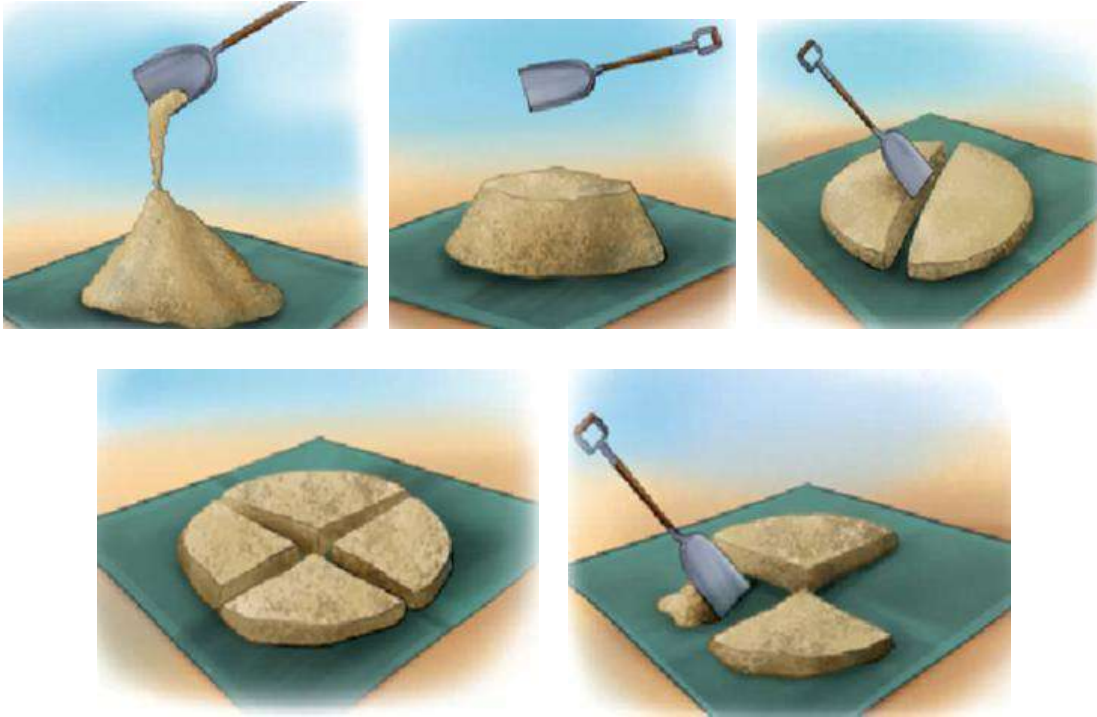


Figura 3.1 Método de Cuarteo

3.2. Análisis granulométrico

3.2.1. Descripción general

El análisis granulométrico es un procedimiento manual o mecánico por medio del cual se puede separar las partículas constitutivas del material por tamaños, de tal manera que se puedan conocer las cantidades en peso de cada tamaño que aporta al peso total, en otras palabras, determina la distribución de tamaños de partícula del material de forma cuantitativa (SCT, 2003).

La Norma ASTM-C-136-01, menciona el método de Ensayo Normalizado para determina el Análisis granulométrico de los Áridos finos y gruesos. Los porcentajes del material son determinados al hacer pasar la muestra por una serie de tamices de aberturas progresivamente menor, hasta llegar a la malla No. 200 (0.074 mm) y dependiendo las

características de la muestra el tamizado puede ser en seco o vía húmeda. En este caso con las escorias de cobre y acero se realizó en seco.

Para su realización se utilizaron una serie de tamices normalizados, con diferentes diámetros, que son ensamblados en orden decreciente. En la parte superior, donde se encuentra el tamiz de mayor diámetro, se agregó el material (escoria de cobre o acero); la columna de tamices se somete a agitación y movimientos rotatorios (para este análisis se utilizó un tamizado manual). Luego de algunos minutos de agitación se retiran los tamices y se desensamblan, tomando por separado los pesos de la escoria retenido en cada uno de ellos y que, en su suma, deben corresponder al peso total del material que inicialmente se colocó en la columna de tamices.

La curva granulométrica es una representación gráfica de los resultados obtenidos en el análisis granulométrico. Para esta curva se utilizan dos datos de forma combinada, los valores de porcentaje retenido en cada tamiz y el diámetro de cada tamiz. Esta curva permite visualizar la tendencia homogénea o heterogénea que tienen los tamaños de grano (diámetros) de las partículas.

3.2.2. Análisis granulométrico de las escorias de cobre y acero

Se realizó el análisis granulométrico de dos muestras representativas de las escorias de cobre y acero por mallas en seco en el Laboratorio de Mecánico de Suelos del Instituto de Ingeniería. Este análisis permitió determinar el tamaño de partícula más abundante de las dos muestras y saber el porcentaje que se puede utilizar sin tener que moler.

La Tabla 3.1 muestra el análisis granulométrico realizado a dos muestras de 2 kg cada uno. Con el porcentaje retenido en cada tamiz; la escoria de cobre tiene mayor cantidad en la malla 4 con 36.79% y también la escoria de acero con 25.53%. En general, las dos escorias tienen tamaños de partículas muy grandes; por lo cual, se requirió de molienda para poder utilizar los tamaños de partícula de malla 200, 140, 100 y 60, que se utilizaron en las pruebas exploratorias y de optimización.

Tabla 3.1 Análisis granulométrico de las escorias de cobre y acero

MALLA No.	ABERTURA (mm)	ESCORIA DE COBRE			ESCORIA DE ACERO		
		PESO RETENIDO (g)	Porcentaje Retenido %	Porcentaje que pasa %	PESO RETENIDO (g)	Porcentaje Retenido %	Porcentaje que pasa %
1"	25.4	69.4	3.30	96.70	-	-	-
¾"	19.05	108.1	5.15	91.55	-	-	-
½"	12.7	438.7	20.89	70.66	50.5	4.21	95.79
3/8"	9.52	628.6	29.93	40.72	125.1	10.43	85.37
4	4.75	773	36.79	3.94	306.4	25.53	59.83
10	2	61.1	2.910	1.03	279.7	23.308	36.53
20	0.84	0.50	0.024	1.00	110.9	9.242	27.28
40	0.42	0.20	0.010	1.00	118.1	9.842	17.44
60	0.25	0.10	0.005	0.99	33.4	2.783	14.66
80	0.177	0.09	0.004	0.99	25.8	2.150	12.51
100	0.149	0.07	0.003	0.98	9.2	0.767	11.74
200	0.074	0.12	0.006	0.98	3.4	0.283	11.46

De la tabla anterior se muestra el porcentaje de material retenido (%), que se calcula con la siguiente ecuación 3.1:

$$R_i(\%) = \left(\frac{W_i}{W_d} \right) 100 \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

Dónde:

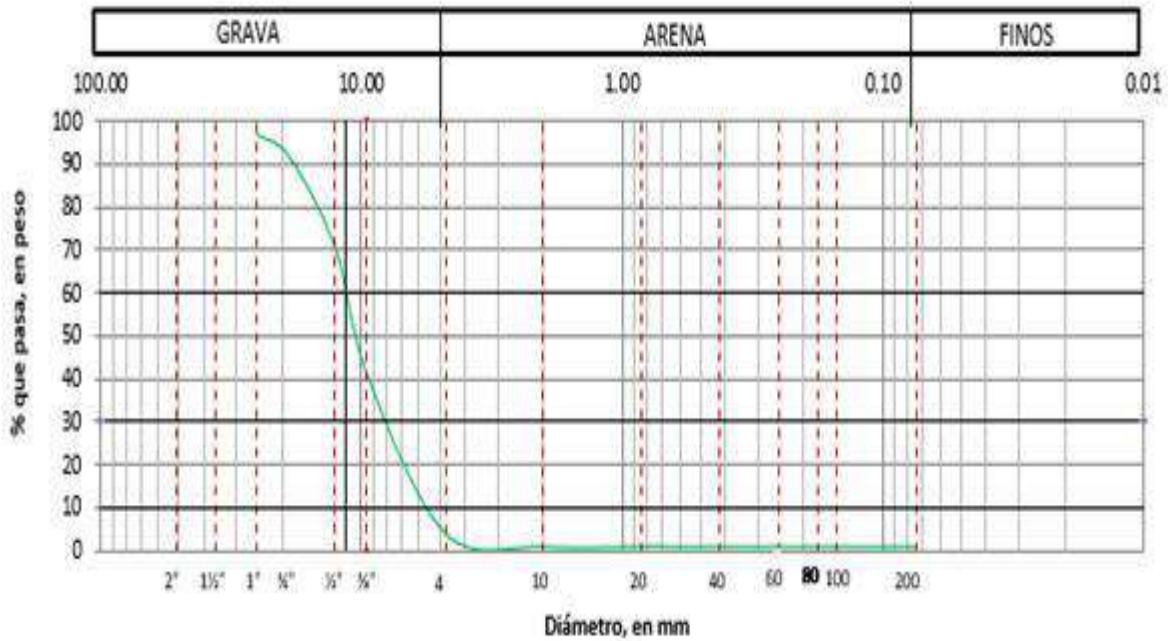
$R_i(\%)$ = Retenido parcial en la malla i con relación a la muestra original, (%)

W_i = Masa de material retenido en la malla i, (g)

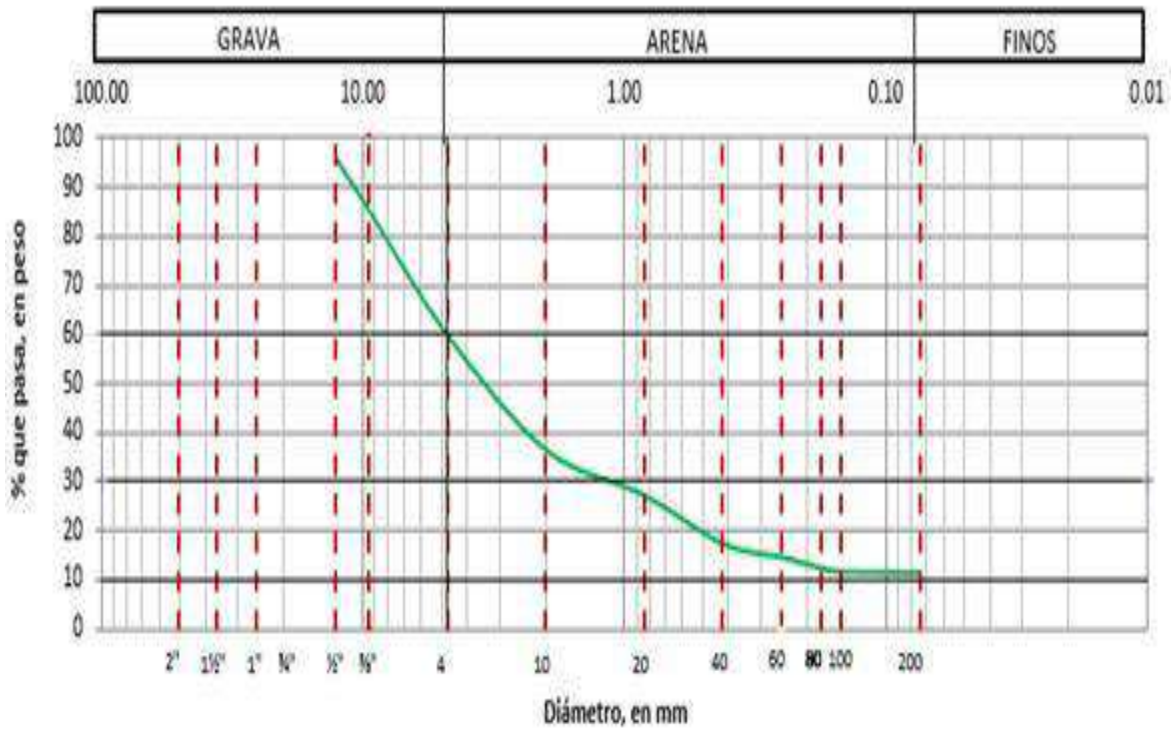
i = Designación de malla utilizada

W_d = Masa del material seco de la muestra, (g)

Con los resultados del análisis granulométrico anterior se elaboraron curvas granulométricas con los valores de porcentaje retenido de cada diámetro de las escorias de cobre y acero (Gráfica 3.1 y 3.2). Esta curva permite visualizar la tendencia homogénea o heterogénea que tienen los tamaños (diámetros) de las partículas.



Gráfica 3.1 Curva Granulométrica de las escorias de cobre



Gráfica 3.2 Curva Granulométrica de las escorias de acero

A partir de las curvas anteriores, se pueden obtener diámetros característicos tales como el D10, D30, D60, etc. La letra D se refiere al tamaño del grano o diámetro aparente de la partícula y el subíndice (10, 30, 60) significa el porcentaje de material más fino. El coeficiente de uniformidad (C_u) es un parámetro de la distribución granulométrica, es decir, es un indicador de la variación del tamaño de los granos presentes en la muestra y se utiliza para evaluar la uniformidad del tamaño de las partículas de un suelo. Es la relación entre el tamaño de partícula para el cual el 60% del material, en peso, tiene un tamaño menor, y el diámetro efectivo del mismo material. Un suelo con un Coeficiente de uniformidad menor de 3, se considera muy uniforme. Se calcula con la siguiente ecuación:

$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

Dónde:

C_u = Coeficiente de uniformidad del material, (adimensional)

D_{10} = Tamaño de las partículas para el cual el 10% del material es menor que este tamaño, determinado gráficamente de la curva granulométrica, (mm)

D_{60} = Tamaño de las partículas para el cual el 60% del material es menor que este tamaño, determinado gráficamente de la curva granulométrica, (mm)

En el caso de la escoria de cobre el valor obtenido fue de 2.02, lo cual se considera muy uniforme en tamaño de partícula, al contrario, la escoria de acero su coeficiente de uniformidad fue de 95, lo que indica que este material no es uniforme en tamaño.

CAPITULO 4. PRUEBAS EXPLORATORIAS

Las pruebas exploratorias se realizaron para obtener más información sobre los parámetros a evaluar de las escorias de cobre y acero. En el caso de las escorias de cobre era importante determinar la cantidad de hierro que lixivia, y con las escorias de acero la dosis requerida para subir el pH del efluente de la etapa de reducción de Cr^{6+} . Las pruebas exploratorias se dividieron en 7 etapas para determinar que variables e intervalos se van a evaluar en las pruebas de optimización; la Figura 4.1 muestra en forma general estas etapas.

Definición de variables a evaluar del proceso de remoción de Cr^{6+} .

Determinación de las dosis experimentales de escorias.- Pruebas con las escorias de cobre a diferente pH inicial, para determinar el hierro total lixiviado.

Determinación de las dosis experimentales de escorias.- Pruebas con las escorias de acero a diferente pH inicial, para determinar la dosis requerida para elevar el pH ácido a básico.

Estimación de la dosis teórica de escorias.- Análisis estequiométrico de la reacción de reducción de Cr^{6+} y estimación de la dosis en función del hierro total lixiviado por las escorias de cobre.

Determinación de los tiempos de contacto.- Cinética de reducción con escorias de cobre a diferente pH inicial. Medición de Cr^{6+} residual.

Determinación de los tiempos de contacto.- Cinética de precipitación con escorias de acero a diferente pH inicial. Medición de Cr^{6+} residual .

Pruebas de remoción de cromo con las dosis experimentales de escorias de cobre y acero a diferente pH inicial.

Figura 4.1 Etapas de las Pruebas exploratorias

4.1. Definición de las variables para las pruebas de remoción de Cr⁶⁺

En las pruebas exploratorias se definieron todas las variables independientes que afectan la reducción del Cr⁶⁺ a Cr³⁺ y la precipitación del Cr(OH)₃. En la Tabla 4.1 se presentan las variables a definir para la remoción de cromo hexavalente en dos etapas: reducción y precipitación, empleando escorias de cobre y de acero, respectivamente.

Tabla 4.1 Variables a evaluar para la remoción de Cr⁶⁺

VARIABLES DE LA ETAPA DE REDUCCIÓN DE Cr ⁶⁺	VARIABLES DE LA ETAPA DE PRECIPITACIÓN DE Cr(OH) ₃
1.- Concentración inicial de Cr (VI)	1.- Tamaño de escoria de acero
2.-Tamaño de escoria de cobre	2.- Dosis de escoria de acero
3.-Dosis de escoria de cobre	3.- Tiempo de contacto
4.- pH de reducción	
5.- Tiempo de contacto	

Es importante mencionar que la variable de pH de reducción no se aplica en la etapa de precipitación porque en la reducción se manejan valores acidos para la lixiviación del hierro que contiene la escoria de cobre. En la etapa de precipitación lo que se desea es elevar el pH a valores básicos para que sedimente el cromo y el hierro en forma de hidróxidos.

4.2. Pruebas con escorias de cobre a diferente pH inicial

4.2.1. Descripción de las pruebas

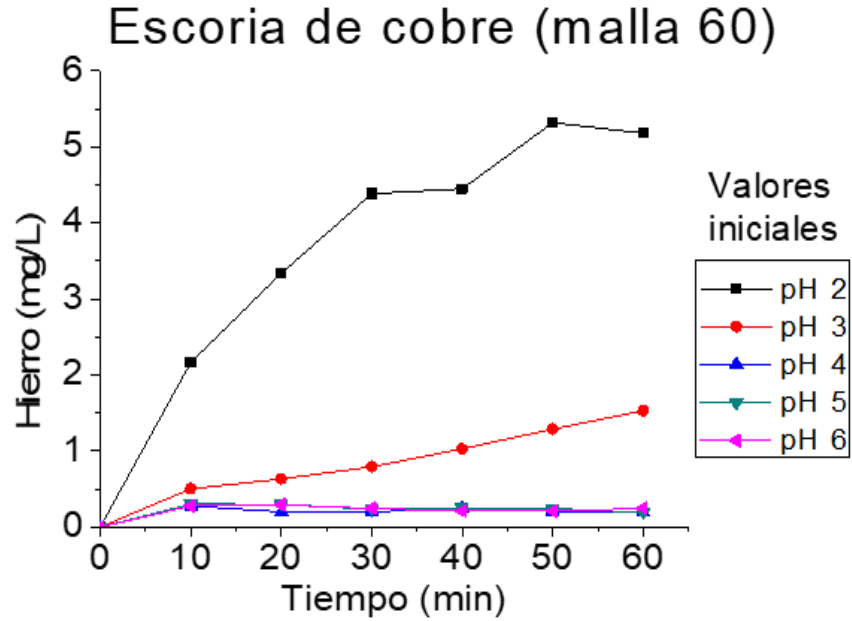
Estas pruebas determinaron experimentalmente la cantidad de hierro que las escorias de cobre pueden lixiviar, en función del pH y en ausencia de Cr⁶⁺; por lo cual, se realizaron las pruebas en el laboratorio con dos tamaños de partículas diferentes. Las pruebas se realizaron en reactor discontinuo por duplicado y consistieron en determinar la dosis experimental de las escorias de cobre por medio de la cantidad de hierro liberada por las escorias a diferente pH inicial y con dos tamaños de partículas, de malla 60 (tamaño grande) y malla 200 (tamaño fino). En matraces Erlenmeyer de 500 mL se prepararon 250 mL de la solución prueba que consistió de agua destilada, y se ajustó el pH con ácido sulfúrico o

hidróxido de sodio; los pH's iniciales que se utilizaron fueron 2, 3, 4, 5 y 6. Después se agregó 1 g/L de escoria de cobre y se colocaron los matraces en un agitador orbital a una velocidad constante de 150 rpm durante 60 minutos; se tomaron 6 muestras cada 10 minutos y se midió hierro total. Se escogió la dosis de 1 g/L de escoria de cobre porque se requería determinar cuánto hierro total lixivia y así calcular, por estequiometría, la dosis experimental.

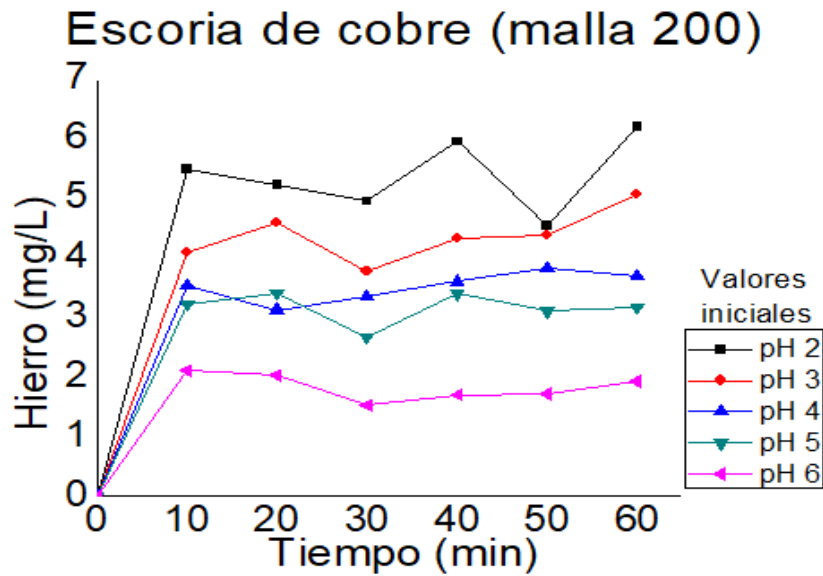
4.2.2. Resultados de las pruebas

La Gráfica 4.1 muestra la escoria de cobre de tamaño malla 60 (0.174 mm) y la Gráfica 4.2 la escoria de cobre de tamaño malla 200 (0.074 mm); haciendo una comparación entre ambas gráficas se puede observar que la escoria de malla 200 libera más hierro a diferentes valores iniciales de pH respecto a la escoria de malla 60. Para el tamaño de malla 200, la escoria a pH 2, 3, 4, 5 y 6 lixivió la cantidad de hierro de 6.21 mg/L, 5.07 mg/L, 3.69 mg/L, 3.18 mg/L y 1.93 mg/L, respectivamente. En contraste, la escoria de malla 60 se ve claramente que solo a pH 2 lixivia hasta 5.18 mg/L de hierro en 60 minutos y los demás valores de pH se lixivian cantidades de hierro inferiores a 1.53 mg/L; estos resultados se asocian a que a tamaño de partícula más pequeño hay mayor superficie de contacto de la escoria con el medio ácido y entre más ácido (pH=2) sea la solución acuosa, más beneficiará la lixiviación de una mayor cantidad de hierro.

Kiyak *et al.*, (1999), Erdem *et al.*, (2005) mencionan la importancia del tamaño de partícula de la escoria; concluyen que entre más grande es la partícula, posiblemente se requiera un tiempo de contacto más largo para una reducción satisfactoria; y junto con Han *et al.*, (2016) y Sinha *et al.*, (2017), consideran que la cantidad de ácido es una variable importante que afecta el proceso de reducción, porque propicia que la escoria lixivie el hierro disuelto al reaccionar con H⁺ presente en el ácido. Erdem *et al.*, (2004) señalan que la concentración de hierro disuelto aumenta con forme el pH es más ácido y a pH superiores de 5, los iones férricos formados pueden precipitar como Fe (OH)₃ por hidrolización. En el ANEXO F se encuentran las tablas de los resultados obtenidos en estas pruebas.



Gráfica 4.1 Concentración de hierro total lixiviado aplicando una dosis de 1 g/L de escoria de cobre a agua destilada, con tamaño de partícula 0.250 mm durante 60 minutos



Gráfica 4.2 Concentración de hierro total lixiviado aplicando la dosis de 1 g/L de escoria de cobre a agua destilada, con tamaño de partícula 0.074 mm durante 60 minutos

4.3. Pruebas con escorias de acero a diferente pH inicial

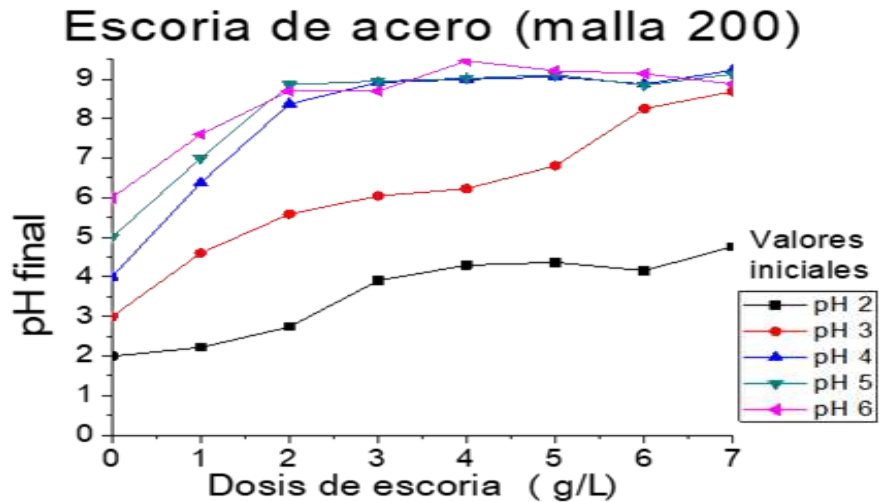
4.3.1. Descripción de las pruebas

Debido que el pH del efluente de la etapa (reducción de Cr^{6+}) es ácido y se requiere llegar a valores básicos para la precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, se realizaron estas pruebas exploratorias con escorias de acero para determinar experimentalmente la dosis que se requiere para aumentar la basicidad desde diferentes pH's iniciales ácidos y en ausencia de Cr^{6+} .

Las pruebas consistieron en determinar la cantidad de escorias de acero que se requiere para subir el pH desde diferentes pH's ácidos iniciales (2, 3, 4, 5, y 6). Se realizaron las pruebas en reactor discontinuo por duplicado. En cinco matraces Erlenmeyer de 250 mL se preparó la solución para la prueba, la cual consistió en 100 mL de agua destilada y se ajustó el pH con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio dependiendo del pH a utilizar. Se empezó con una dosis de 1 g/L de escoria de acero de tamaño de partícula de 0.074 mm en todos los matraces y se colocaron los matraces en un agitador orbital a una velocidad constante de 150 rpm durante 30 minutos. Después se fue agregando 1 g/L de escoria de acero cada 30 minutos y se fue midiendo el pH entre cada dosis de escoria adicionada. Se seleccionó la dosis de 1 g/L de escoria de acero para determinar cuántos gramos se requieren para subir el pH desde diferentes pH's ácidos iniciales y así calcular, por estequiometría, la dosis experimental, también se eligió el tamaño de partícula de 0.074 mm porque en la prueba anterior (sesión 4.2) es el tamaño que mejor resultado dio.

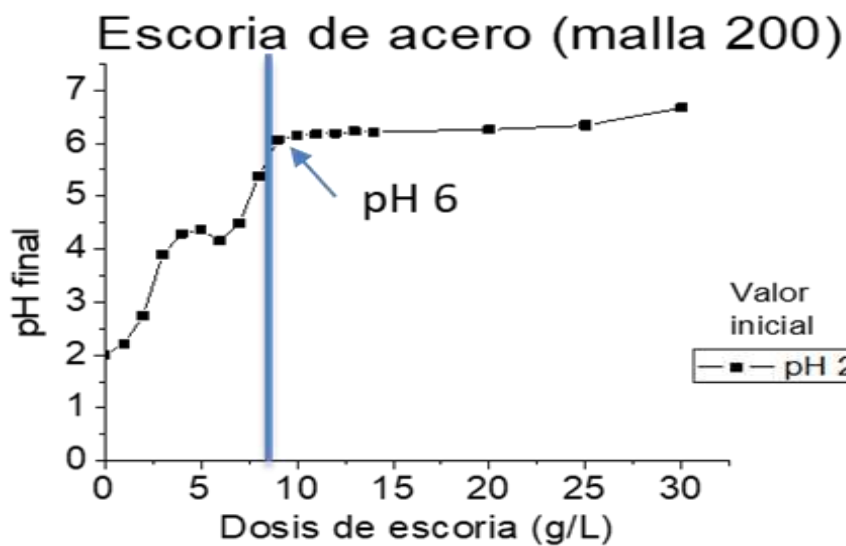
4.3.2. Resultados de las pruebas

En la Gráfica 4.3 se puede ver el comportamiento de la dosis de escorias de acero en función del pH; los pH's 4, 5 y 6 lograron aumentar hasta pH 9 con dosis de 4 g/L, con la dosis de 7 g/L el pH 3 llegó a pH 8.69 y el pH 2 solamente alcanzó un pH de 4.77. Erdem *et al.*, (2005) y Han *et al.*, (2016) afirman que ciertas escorias tienen propiedades básicas debido que algunos compuestos que contienen calcio y magnesio en las escorias pueden hidrolizar OH^- y liberar una gran cantidad, lo que resulta en el aumento del pH de la solución. Las escorias de acero pueden utilizarse como reactivos precipitantes e incrementar el pH de la solución.



Gráfica 4.3 Diferentes dosis de escorias de acero aplicadas en agua destilada con diferente pH inicial

Debido que en los resultados anteriores el pH 2 solo alcanzó un pH de 4.77 con la dosis de 7 g/L, se realizó otra prueba solo con pH 2 y aumentado la dosis de escoria. La Gráfica 4.4 muestra los resultados de dosis de escorias de acero con pH inicial 2; a partir de la dosis de 8 g/L de escoria, el pH se mantiene constante a pH 6 hasta la dosis de 30 g/L que obtiene pH 6.67. A partir de esta prueba se estableció que la dosis de escorias de acero máxima que se usará en las siguientes pruebas exploratorias es de 8 g/L debido que no es necesario aumentar la dosis hasta 30 g/L porque solo generaría más lodos y desperdicio de escorias de acero. En el ANEXO G se encuentran los resultados obtenidos de estas pruebas.

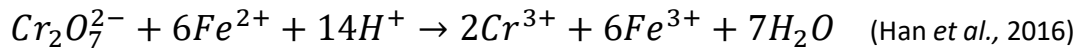


Gráfica 4.4 Diferentes dosis de escorias de acero aplicadas en agua destilada a pH 2 inicial

4.4. Estimación de la dosis teórica de las escorias de cobre

Se realizó un análisis estequiométrico de la reacción de reducción de Cr^{6+} , para encontrar la relación molar y extrapolarlo a la relación con escorias de cobre como fuente de hierro necesario para la reducción.

4.4.1. Reacción de reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} para determinar la dosis de escoria de cobre:



Para reducir 2 moles de Cr^{6+} se requieren 6 moles de Fe^{2+}

$$\left(\frac{6 \text{ mol } Fe^{2+}}{2 \text{ mol } Cr^{6+}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol } Cr^{6+}}{51.99 \text{ g } Cr}\right) \left(\frac{55.84 \text{ g } Fe}{1 \text{ mol } Fe^{2+}}\right) = 3.22 \text{ g } Fe^{2+} / \text{g } Cr^{6+} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Relación másica estequiometría: **3.22 g Fe^{2+} /g Cr^{6+}**

4.4.2. Cálculo de la dosis teórica de escorias de cobre

Con el análisis estequiométrico anterior, se calculó la dosis teórica de las escorias de cobre con respecto a la concentración de Cr^{6+} inicial. Se eligió concentración inicial de Cr^{6+} mínima de 2 mg/L y máxima de 50 mg/L, estos valores se obtuvieron de un análisis de la Tabla 1.2 de concentraciones elevadas de cromo en aguas subterráneas.

4.4.2.1. Concentración inicial de Cr^{6+} mínima de 2 mg/L

Para obtener los miligramos de Cr^{6+} presentes en 200 mL de la solución de 2 mg/L de Cr^{6+} .

$$mg \text{ de } Cr^{6+} = (0.2 \text{ L}) \left(2 \frac{mg}{L}\right) = 0.4 \text{ mg de } Cr^{6+} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

Para obtener los miligramos de hierro total necesarios para reducir Cr^{6+} presente en 200 mL, se toma en cuenta la relación másica estequiométrica: 3.22 g Fe^{2+} /g Cr^{6+} (Ecuación 4.1).

$$\left(\frac{3220 \text{ mg } Fe}{1000 \text{ mg } Cr^{6+}}\right) 0.4 \text{ mg } Cr^{6+} = 1.29 \text{ mg } Fe \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

Para saber cuánta escoria de cobre se necesita para reducir 0.4 mg Cr^{6+} presente en 200 mL con concentración inicial de Cr^{6+} de 2 mg/L, se toma en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas exploratorias con escoria de cobre (Sección 4.2). Se determinó que 1 gramo de

escoria de cobre con tamaño de partícula 0.25 mm lixivia 5.18 mg de Fe a pH 2 en 60 minutos. Además, se considera los miligramos de Fe total teórico que se requieren para reducir Cr⁶⁺: 1.29 mg Fe (Ecuación 4.3).

$$\left(\frac{1000 \text{ mg escoria}}{5.18 \text{ mg de Fe}}\right)\left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) 1.29 \text{ mg Fe} = \mathbf{0.25 \text{ g escoria de cobre}}$$

Teóricamente, para reducir 0.4 mg Cr⁶⁺ de una concentración mínima de 2 mg/L de Cr⁶⁺ se requiere 0.25 g de escoria de cobre en un volumen de 200 mL.

4.4.2.2. Concentración inicial de Cr⁶⁺ máxima de 50 mg/L

Para obtener los miligramos de Cr⁶⁺ presentes en 200 mL de la solución de 50 mg/L de Cr⁶⁺.

$$\text{mg de Cr}^{6+} = (0.2 \text{ L})\left(50 \frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = 10 \text{ mg de Cr}^{6+} \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

Para obtener los miligramos de hierro total necesarios para reducir Cr⁶⁺ presente en 200 mL, se toma en cuenta la relación másica estequiométrica: 3.22 g Fe²⁺/g Cr⁶⁺ (Ecuación 4.1).

$$\left(\frac{3220 \text{ mg Fe}}{1000 \text{ mg Cr}^{6+}}\right) 10 \text{ mg Cr}^{6+} = 32.2 \text{ mg Fe} \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

Para obtener los gramos de escoria de cobre necesario para reducir 10 mg Cr⁶⁺ presente en 200 mL con concentración inicial de Cr⁶⁺ de 50 mg/L, también que en el cálculo de concentración mínima anterior se considera que 1 gramo de escoria de cobre lixivia 5.18 mg de Fe y los miligramos de Fe total teórico que se requieren para reducir Cr⁶⁺ son 32.2 mg Fe (Ecuación 4.5).

$$\left(\frac{1000 \text{ mg escoria}}{5.18 \text{ mg de Fe}}\right)\left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) 32.2 \text{ mg Fe} = \mathbf{6.22 \text{ g escoria de cobre}}$$

Teóricamente para reducir 10 mg Cr⁶⁺ de una concentración máxima de 50 mg/L de Cr⁶⁺ se requiere 6.22 g de escoria de cobre en un volumen de 200 mL.

4.4.3. *Comprobación de la dosis teórica de escorias de cobre*

Una vez realizado el cálculo de la dosis teórica de las escorias de cobre para la etapa de reducción, se prosiguió a comprobar esta dosis en el laboratorio, las pruebas se realizaron en reactor discontinuo. En matraces Erlenmeyer con de 250 mL se prepararon 200 mL de la

solución prueba con concentración inicial de Cr⁶⁺ mínima de 2 mg/L y máxima de 50 mg/L a pH 2, se ajustó el pH con ácido sulfúrico.

La Tabla 4.2 muestra las dosis de escorias de cobre utilizadas para la reducción de Cr⁶⁺ a concentraciones mínima y máxima. A partir de los resultados de concentración de Cr⁶⁺ después de la reducción se comprueba que la dosis teórica de 0.25 g/200mL a concentración inicial de 2 mg/L redujo 1.91 mg/L de Cr⁶⁺ (95.1%) y quedo sin reducir 0.09 mg/L, en cambio la dosis teórica de 6.22 g/200mL a concentración inicial de 50 mg/L solo se redujo el 24.83 mg/L de Cr⁶⁺ (el 50.32%).

Tabla 4.2 Resultados de reducción de Cr⁶⁺ con escorias de cobre

Concentración inicial Cr ⁶⁺ (mg/L)	Dosis EC (g) en 200 mL	Concentración Cr ⁶⁺ después de la reducción (mg/L)	% Reducción
2	0.25	0.09	95.1
50	6.22	25.17	50.32

Como se requiere aumentar el porcentaje de reducción a 100% de la concentración inicial máxima, se propone cambiar la concentración de 50 mg/L a una más pequeña y dejar fijo la dosis de 6.22 g/200mL de escorias de cobre. Para saber qué concentración se necesita se realizó la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{50 \text{ mg/L}}{100\%}\right) 50.32\% = 25.16 \text{ mg/L}$$

La Tabla 4.3 muestra el resultado obtenido al cambiar la concentración inicial máxima a 25 mg/L. El porcentaje de reducción que alcanzó fue de 97.9%, por lo tanto, sí aumento la reducción al bajar la concentración inicial del cromo. Con esta prueba se establece que la concentración inicial máxima de Cr⁶⁺ queda de 25 mg/L para las siguientes pruebas exploratorias y con dosis de escoria de cobre de 31.1 g/L.

Tabla 4.3 Resultado de reducción de Cr⁶⁺ con concentración inicial de 25 mg/L

Concentración inicial Cr ⁶⁺ (mg/L)	Dosis EC (g) en 200 mL	Concentración Cr ⁶⁺ después de la reducción(mg/L)	% Reducción
25	6.22	0.525	97.9

4.5. Cinéticas de reducción de Cr^{6+} con escorias de cobre

4.5.1. Descripción de las pruebas

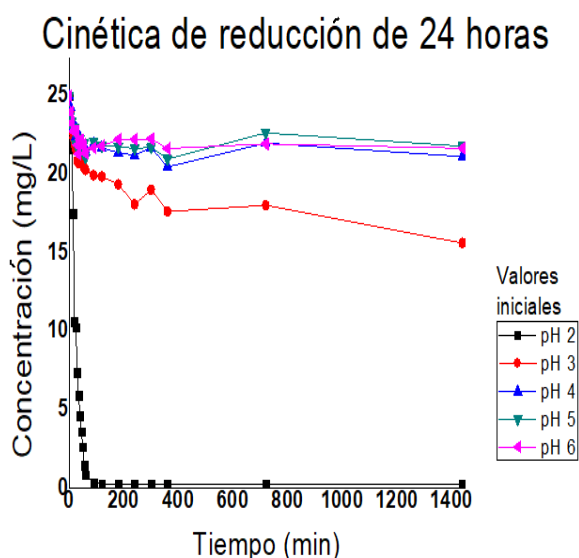
Las pruebas de cinéticas de reducción se realizaron para determinar el tiempo de contacto que se requiere para reducir Cr^{6+} a Cr^{3+} a diferente pH inicial, en reactor discontinuo o batch por duplicado. En diez matraces Erlenmeyer de 250 mL, se agregaron 200 mL de la solución prueba preparada con agua destilada y concentración inicial de Cr^{6+} de 25 mg/L, con diferente pH inicial (2, 3, 4, 5, y 6), utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sodio para ajustar el pH. La dosis de escoria de cobre con tamaño de partícula 0.25mm (malla 60) que se utilizó fue de 31.1 g/L; los matraces se colocaron en un agitador orbital y se mezclaron a una velocidad constante de 150 rpm durante 24 horas tomando muestras en diferentes intervalos de tiempo y se midió Cr^{6+} residual. Es importante mencionar que la dosis de escoria de cobre de 31.1 g/L se eligió del resultado anterior con la concentración inicial de 25 mg/L de Cr^{6+} y con esta dosis de escoria se obtuvo una reducción del 97.9%.

4.5.2. Resultados de las pruebas

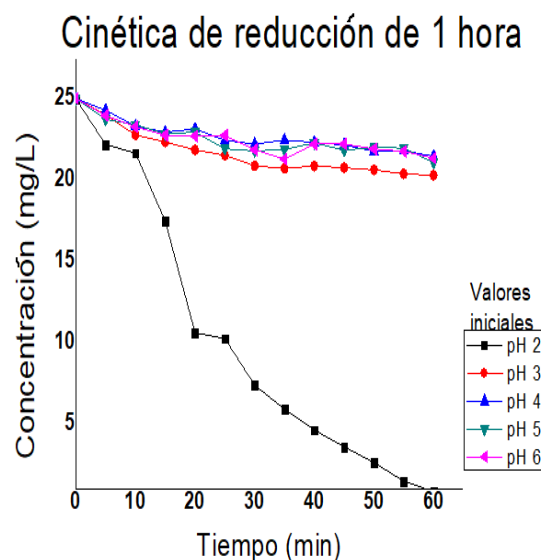
En la Gráfica 4.5 se muestra la cinética de reducción de 24 horas con la concentración inicial de Cr^{6+} de 25 mg/L; después de las 24 horas a pH 2 la concentración de Cr^{6+} es de 0.27 mg/L se redujo el 98.92%, seguido del pH 3 aunque en menor porcentaje de reducción con 37.52% y concentración de 15.62 mg/L, por último, el pH 4, 5, y 6 tuvieron concentración de 21.13mg/L, 21.66 mg/L y 21.79 mg/L, respectivamente. La Gráfica 4.6 es un acercamiento de la cinética en un lapso de 60 minutos para observar más claramente la reducción del cromo; a pH 2 la concentración fue de 0.86 mg/L, a pH 3 fue de 20.26 mg/L, a pH 4 fue de 21.57 mg/L, a pH 5 fue de 21.64 y pH 6 fue de 21.76 mg/L. Los resultados tan bajos de reducción que se observaron para los pH's 3, 4, 5, y 6 podría deberse a la lenta liberación de iones Fe^{2+} de la escoria de cobre y el agotamiento de los protones que participan en la reacción de reducción de Cr^{6+} por el hierro liberado.

Con base en los resultados obtenidos, se seleccionó 60 minutos como el tiempo de contacto necesario para reducir de Cr^{6+} a Cr^{3+} en pH 2; Erdem *et al.*, (2005) también consideran

suficiente este tiempo de contacto para una reducción eficiente. Además, se observó que a medida que aumenta el pH de la solución, la reducción de Cr^{6+} es menor. Han *et al.*, (2016), Kiyak *et al.*, (1999) y Sinha *et al.*, (2017) aseveran que el Fe^{2+} disuelto de las especies portadoras de hierro en las escorias pueden reducir Cr^{6+} a Cr^{3+} por lo cual se consideran agentes reductores. En el proceso de reducción por Fe^{2+} con Cr^{6+} la reacción redox suele ser completa y con cinética rápida debido a la gran diferencia en sus potenciales de reducción en condiciones ácidas (Qin *et al.*, 2005); los productos finales de esta reacción son coprecipitados de Fe^{3+} y Cr^{3+} en medio ácido. En el ANEXO H se encuentran los resultados obtenidos de las cinéticas de reducción.



Gráfica 4.5 Cinética de reducción de 24 horas



Gráfica 4.6 Cinética de reducción de 1 hora

4.6. Cinéticas de precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ con escorias de acero

4.6.1. Descripción de las pruebas

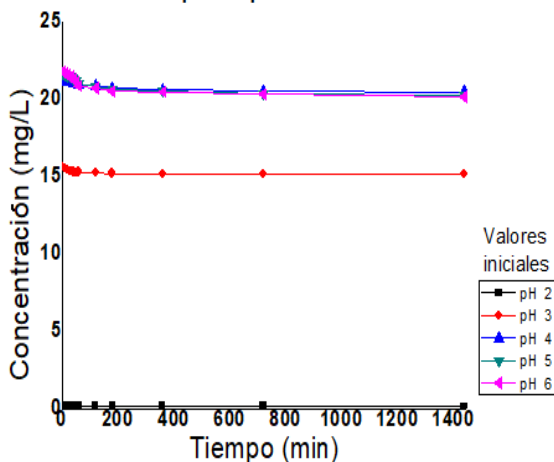
Las cinéticas de precipitación se realizaron después de terminar con las cinéticas de reducción, por lo cual, se utilizaron los mismos 10 matraces con la solución reducida, pero se quitó la escoria de cobre antes de agregar la escoria de acero con tamaño de partícula de 0.25 mm (malla 60) y dosis de 8 g/L; los matraces se agitaron a 150 rpm durante 24 horas; se tomaron muestras en diferentes intervalos de tiempo y se midió Cr^{6+} residual. Se escogió

la dosis de 8 g/L de escoria con base en los resultados obtenidos de la determinación de dosis experimental requerida de escorias de acero a diferente pH inicial para incrementar los valores de pH ácidos a básicos (Sección 4.3).

4.6.2. Resultados de las pruebas

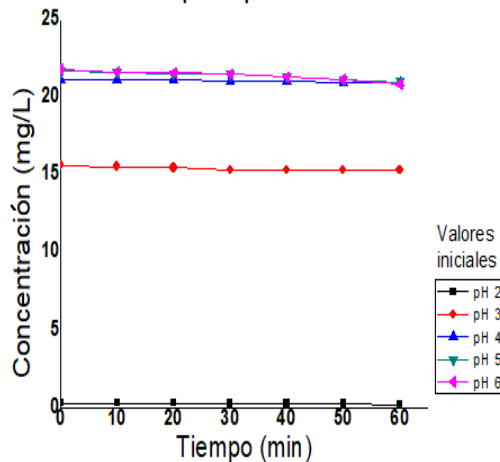
La cinética de precipitación de 24 horas con escorias de acero se presenta en la Gráfica 4.7, partiendo del efluente de la etapa de reducción de cromo; notablemente se observa que a pH 2 la concentración de Cr^{6+} es de 0.17 mg/L, a pH 3 quedo después de las 24 horas la concentración de 15.17 mg/L, por último el pH 4, 5, y 6 tuvieron concentración de 20.47 mg/L, 20.25 mg/L y 20.15 mg/L, respectivamente. En la Gráfica 4.8 se presenta un acercamiento de la cinética en el intervalo de 0 a 60 minutos para observar mejor la disminución de concentración; las concentraciones de Cr^{6+} después de los 60 min son: pH 2 es 0.19 mg/L, pH 3 es 15.29 mg/L, pH 4 es 20.98 mg/L, pH 5 es 20.91 mg/L y pH 6 es 20.82 mg/L. Después de los 60 minutos la cantidad de Cr^{6+} residual presente en el agua se mantiene constante, por lo que no es necesario extender el tiempo de precipitación hasta 90 o 120 minutos. Por lo tanto, se determinó que 60 minutos es el mejor tiempo de contacto. Es importante la precipitación porque durante la reducción, el hierro entra en la solución al disolverse de la escoria y debe eliminarse junto con el cromo reducido por métodos de precipitación (Kiyak *et al.*, 1999). En el ANEXO I se encuentran los resultados.

Cinética de precipitación de 24 horas



Gráfica 4.7 Cinética de precipitación de 24 horas

Cinética de precipitación de 1 hora



Gráfica 4.8 Cinética de precipitación de 1 hora

4.7. Pruebas de remoción de cromo con escorias de cobre y acero

4.7.1. Descripción de las pruebas

Se realizaron pruebas de remoción de cromo en agua sintética con escorias de cobre y acero a diferente pH inicial. Todas las pruebas se realizaron por triplicado en reactor discontinuo. En matraces de 250 mL, se prepararon 200 mL de la solución prueba que consistió en agua destilada y concentración inicial de Cr^{6+} de 2 y 25 mg/L, a diferente pH inicial (2, 3, 4, 5, y 6), ajustados con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio. Para una concentración inicial mínima de Cr^{6+} de 2 mg/L, la dosis de la escoria de cobre de malla 60 fue de 1.25 g/L y para la concentración inicial máxima de 25 mg/L, la dosis fue de 31.1 g/L; y se colocaron los matraces en un agitador orbital a una velocidad de 150 rpm durante 60 minutos; después se midió el hierro total residual y Cr^{6+} residual.

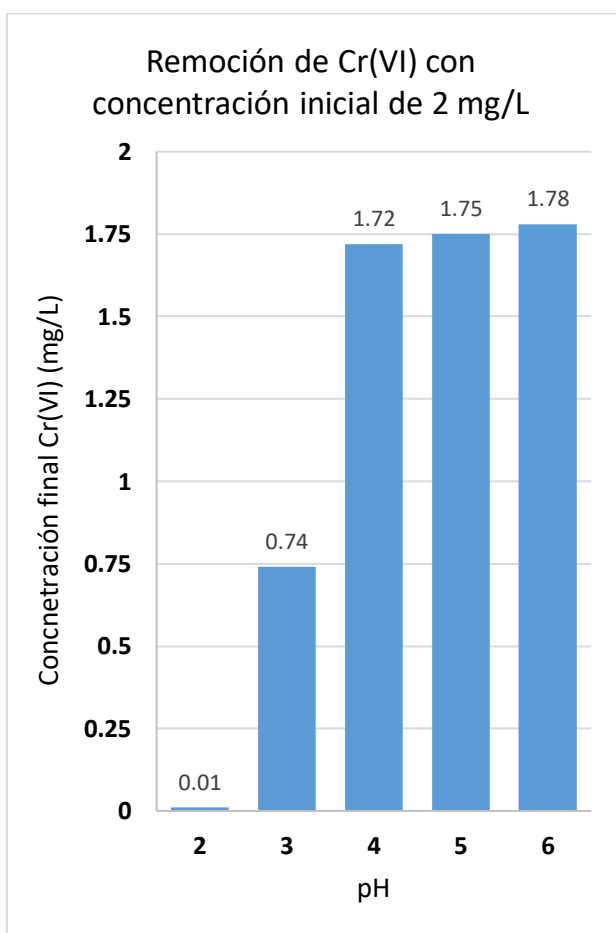
Para llevar a cabo la precipitación, fue necesario quitar las escorias de cobre de los matraces y se agregó una dosis de 8 g/L de escoria de acero con tamaño de partícula 0.25 mm (malla 60) para todas las pruebas y se agitó a 150 rpm durante 60 minutos, después de transcurrir los 60 min se midió el pH final y la concentración Cr^{6+} final. Se seleccionó el tamaño de partícula de 0.25 mm porque era el tamaño que mayor cantidad había en el laboratorio y es similar al que se utiliza en columnas empacadas.

4.7.2. Resultados de las pruebas

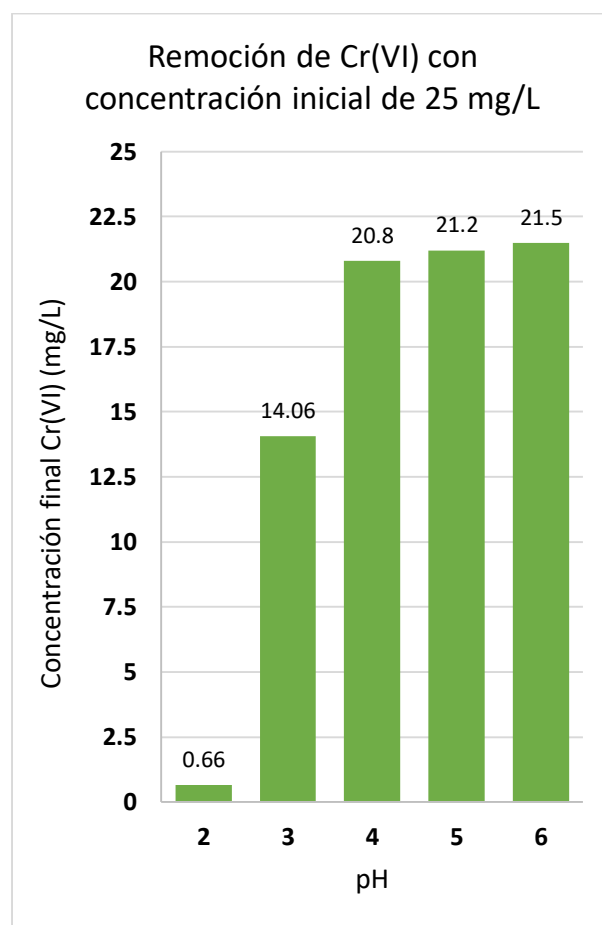
Se observa en la Gráfica 4.9 la remoción de cromo con escorias metalúrgicas con la concentración inicial de cromo de 2 mg/L a diferentes pH's iniciales (2, 3, 4, 5 y 6). A pH 2 quedó la concentración final de 0.01 mg/L se removió 1.99 mg/L casi el 100%, a pH 3 quedó 20.74 mg/L removiendo 1.26 mg/L de cromo, a pH 4, 5 y 6 quedaron 1.74 mg/L, 1.75 mg/L y 1.78 mg/L de cromo, respectivamente. En la Gráfica 4.10 se presenta la remoción con concentración inicial de cromo de 25 mg/L a diferente pH inicial. Con pH 2 se removió 24.34 mg/L de cromo quedando 0.66 mg/L, a pH 3 quedó la concentración de 14.06 mg/L y removió 10.94 mg/L, a pH 4, 5 y 6 quedaron 20.8 mg/L, 21.2 mg/L y 21.5 mg/L,

respectivamente. Removiendo para pH 4 una concentración de 4.2 mg/L, para pH 5 de 3.8 mg/L y pH 6 de 3.5 mg/L. Con forme el pH va aumentando la remoción disminuye, por lo tanto, es importante que la remoción se lleva a un pH muy ácido (pH=2) para que haya mayor hierro total lixiviado y se lleva a cabo la reducción del Cr^{6+} .

Park *et al.*, (2008) y Ramakrishnaiah *et al.*, (2012) también concuerdan que el mejor pH para la eliminación de Cr^{6+} en fase acuosa sea 2 y a pH elevado la liberación de iones Fe^{2+} es lenta. En el ANEXO J se encuentran los resultados obtenidos de las remociones con diferentes pH.



Gráfica 4.9 Remoción de Cr^{6+} a diferente pH inicial con escorias de cobre y acero



Gráfica 4.10 Remoción de Cr^{6+} a diferente pH inicial con escorias de cobre y acero

CAPITULO 5. PRUEBAS DE OPTIMIZACIÓN

En este capítulo se mencionarán las pruebas de optimización de la etapa de reducción de Cr^{6+} , las pruebas de precipitación para determinar la mejor dosis de escoria de acero para obtener cromo, hierro y pH debajo de los límites máximos permisibles de la MODIFICACIÓN a la NOM-127-SSA1-1994.

Con las pruebas exploratorias se pudo determinar algunas variables y considerarlas fijas, como el pH a 2 debido que fue el valor en el que se obtuvo mejores porcentajes de reducción de cromo. También con las cinéticas que se realizaron se pudo establecer el tiempo de contacto de reducción y precipitación de 60 minutos cada uno. Con estas variables fijas se pudo disminuir el número de variables a optimizar, dejando para el proceso de reducción de Cr^{6+} las siguientes: 1.- Concentración inicial de Cr^{6+} , 2.- Tamaño de escoria de cobre y 3.- Dosis de escoria de cobre. Con estas variables ya definidas se prosiguió a elaborar el diseño de experimentos para determinar los factores con influencia significativa y las condiciones óptimas de operación para la etapa de reducción.

Es significativo indicar que se agregó como variable el tamaño de escoria de cobre a pesar que en las pruebas exploratorias de la sesión 4.2 se menciona la importancia del tamaño de partícula con dos tamaños (malla 60 y 200), sin embargo, se consideró comprobar si esta variable es significativa con un diseño de experimentos en la etapa de optimización.

5.1. Diseño de experimentos para la optimización de la etapa de reducción de Cr^{6+}

Debido que en la investigación científica se tiene que hacer experimentos o pruebas para resolver un problema o comprobar una hipótesis, es necesario hacer un plan experimental que garantice una buena respuesta a las interrogantes planteadas en un lapso corto de tiempo y utilizando pocos recursos (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

El diseño de experimentos (DDE) es una aplicación del método científico para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso; consiste en planear y determinar cuántas pruebas experimentales se deben realizar y de qué manera, con el objetivo que los datos

obtenidos sean analizados estadísticamente y proporcionen evidencias objetivas que permiten responder las interrogantes planteadas (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Se seleccionó un diseño central compuesto (DCC) con tres réplicas del punto central (Anexo D); este diseño permite estudiar efectos lineales, de interacción y efectos cuadráticos o de curvatura (Gutiérrez y De la Vara, 2008). Se analizó el efecto de tres factores de influencia que son: concentración inicial de Cr^{6+} , tamaño de partícula de las escorias de cobre y dosis de la escoria de cobre. El número de experimentos se calculó con la ecuación 5.1 (Gutiérrez y De la Vara, 2008):

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

$$N = 2^3 + (2 * 3) + 3 = 17$$

$$\text{Por duplicado: } 17 * 2 = 34 \text{ experimentos}$$

Donde k es el número de factores a evaluar y n_c es el número de réplicas del punto central.

Los factores que se establecen en la Tabla 5.1 son datos obtenidos de un análisis de la información reportada en la literatura de experimentos realizados para remoción de cromo hexavalente con escorias metalúrgicas que anteriormente se mencionaron. En estas pruebas está implícito como variable el tiempo debido que se realizaron cinéticas. Las variables de respuesta son: Cr^{6+} residual, Fe total residual y porcentaje de reducción.

Tabla 5.1 Valores codificados y naturales de las variables para las pruebas de reducción de cromo hexavalente

VARIABLES	NIVELES					REFERENCIAS
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$	
Concentración inicial de Cr^{6+} (mg/L)	4.96	9	15	21	25.04	Estimación de la dosis teórica de las escorias de cobre
Tamaño de escoria de cobre (mm)	0.048	0.074	0.111	0.149	0.174	Análisis granulométrico
Dosis de escoria de cobre (g/L)	3.30	6	10	14	16.7	Pruebas exploratorias

La ecuación 5.2 se utiliza para calcular α codificada (Gutiérrez y De la Vara, 2008):

$$\alpha = (F)^{1/4} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

$$\alpha = (8)^{1/4} = 1.681$$

Donde **F** es el número de experimentos del diseño factorial, que es: $2^k = 2^3 = 8$

La Tabla 5.2 muestra los valores codificados y naturales de los factores evaluados y con el programa estadístico STATGRAPHICS CENTURION se determinó el orden de experimentos realizados de manera aleatoria con el fin de disminuir errores en los resultados.

Tabla 5.2 Matriz de valores codificados y reales de los factores a evaluar para las pruebas de reducción de cromo hexavalente

No. Exp.	Valores codificados			Valores reales		
	Concentración inicial	Tamaño EC	Dosis EC	Concentración inicial	Tamaño EC	Dosis EC
1	0	0	0	15	0.111	10
2	-1	+1	+1	9	0.149	14
3	+1	-1	+1	21	0.074	14
4	+1	+1	-1	21	0.149	6
5	-1	-1	-1	9	0.074	6
6	-1	+1	-1	9	0.149	6
7	+1	-1	-1	21	0.074	6
8	-1	-1	+1	9	0.074	14
9	+1	+1	+1	21	0.149	14
10	0	0	0	15	0.111	10
11	0	$+\alpha$	0	15	0.174	10
12	0	$-\alpha$	0	15	0.048	10
13	$+\alpha$	0	0	25	0.111	10
14	0	0	0	15	0.111	10
15	$-\alpha$	0	0	4.96	0.111	10
16	0	0	$+\alpha$	15	0.111	16.7
17	0	0	$-\alpha$	15	0.111	3.30

La variable de respuesta fue el porcentaje de reducción de cromo hexavalente, el cual fue calculado mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ reducción} = \frac{\text{Concentración inicial } Cr^{6+} - \text{Concentración final } Cr^{6+}}{\text{Concentración inicial } Cr^{6+}} \times 100$$

El análisis estadístico de los resultados se llevó a cabo mediante el programa Statgraphics Centurion XVI, con el que se realizó un análisis de varianza (ANEXO K), gráficas de Pareto y gráficas de superficie de respuesta para determinar los factores que tuvieron una influencia significativa y las condiciones óptimas de la reducción de Cr^{6+} con las escorias de cobre.

5.1.1. Resultados de las pruebas de reducción de Cr^{6+} con escorias de cobre en agua sintética y agua real

En la Tabla 5.3 se presentan los resultados de las 17 pruebas y sus duplicados realizados con agua sintética y agua real contaminada con cromo. Entre las pruebas de ambas aguas se observa similitud en sus resultados. La prueba que alcanzó el mayor porcentaje de reducción en ambas aguas fue el 13 con un 98.55% (sintética) y 98.89% (real); y la prueba con menor reducción fue la cuatro que solo alcanzó el 50.52% (sintética) y 45.77% (real); la diferencia de reducción entre los dos experimentos es casi del 50%.

Para ver la influencia de la variable tamaño de partícula de la escoria de cobre, las pruebas 11 y 12; con la misma concentración inicial de Cr^{6+} (15 mg/L) y dosis de EC (10 g/L), pero con diferente tamaño de escoria de 0.048 mm (fino) y 0.174 mm (grande), por lo tanto, la reducción de Cr^{6+} es mayor con el tamaño fino (prueba 12) de 97.29% (sintético) y 96.91% (real), y menor reducción con el tamaño grande (prueba 11) de 59.31% (sintético) y 63.77% (real). Se puede afirmar que el tamaño más fino es mejor para la reducción de Cr^{6+} . Erdem *et al.*, (2004) dicen que las partículas de menos de < malla 200 son suficientes para reducir todos los iones Cr^{6+} en un tiempo corto.

Para la variable dosis de escoria de cobre se puede observar su influencia en las pruebas 16 y 17; con la misma concentración inicial de Cr^{6+} (15 mg/L), tamaño de EC (0.111mm) y

diferente dosis de EC de 3.30 g/L (prueba 17) y 16.7 g/L (prueba 16), hay mayor reducción en la prueba 16 con 98.24% (sintética) y 97.58% (real) que tiene la máxima dosis de escoria, por lo tanto, la prueba 17 que contiene la mínima dosis, presenta una menor reducción con 62.54% (sintética) y 73.27% (real). Se asevera que la concentración inicial de Cr⁶⁺ se pueda reducir por completo al aumentar la dosificación del agente reductor (escoria de cobre). Erdem *et al.*, (2005) concuerdan que al aumentar la dosis incrementa el porcentaje de reducción de Cr⁶⁺ durante un cierto tiempo de contacto.

Para percibir la influencia de la variable concentración inicial de Cr⁶⁺, se compararon las pruebas 13 y 15; con la misma dosis de EC (10 g/L), tamaño de EC (0.111mm) y diferente concentración inicial de Cr⁶⁺ de 4.96 mg/L (prueba 15) y 25 mg/L (prueba 13). Con la concentración inicial de 25 mg/L la reducción fue 98.55% (sintética) y 98.89% (real) y con la concentración de 4.96 mg/L son 94.39% (sintético) y 94.39% (real); entre ambas pruebas existe muy poca diferencia de porcentaje de reducción; con esta comparación de las dos pruebas se puede decir que la variable de concentración inicial de Cr⁶⁺ no es tan significativa a diferencia de dosis y tamaño de escoria de cobre que sí influyen en la reducción del cromo hexavalente, es importante mencionar que solo en este estudio la variable de concentración inicial de cromo no es significativa debido al intervalo de dosis de escoria de cobre que se utilizaron fueron suficientes para las concentraciones de cromo que se usaron. Han *et al.*, (2016) dicen que la dependencia de la eficiencia de reducción de Cr⁶⁺ de su concentración inicial es debido a la cantidad limitada de Fe²⁺ de la escoria de masa constante.

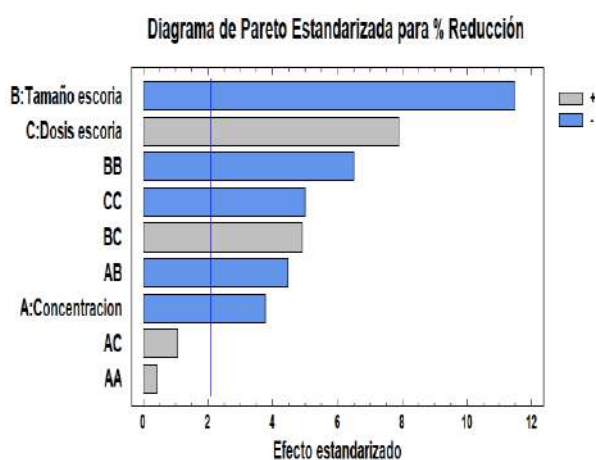
Tabla 5.3 Resultados de la optimización de la etapa de reducción de Cr⁶⁺ con agua sintética

No. Exp.	VARIABLES			AGUA SINTÉTICA			AGUA REAL		
	Conc. Inicial (mg/L)	Tamaño de EC (mm)	Dosis de EC (g/L)	Cr ⁶⁺ residual (mg/L)	Fe residual (mg/L)	% Reducción del Cr ⁶⁺	Cr ⁶⁺ residual (mg/L)	Fe residual (mg/L)	% Reducción del Cr ⁶⁺
1	15	0.111	10	0.278	3.57	98.15	0.335	3.85	97.77
2	9	0.149	14	0.235	3.99	97.38	0.364	3.94	95.96
3	21	0.074	14	0.463	3.79	97.79	0.506	3.74	97.59
4	21	0.149	6	8.212	3.61	60.90	11.18	3.53	46.72

5	9	0.074	6	0.235	3.94	97.38	0.606	3.99	93.27
6	9	0.149	6	1.816	3.74	79.82	1.902	3.79	78.87
7	21	0.074	6	0.463	3.75	97.79	0.378	3.77	98.20
8	9	0.074	14	0.421	3.79	95.33	0.321	4.12	96.43
9	21	0.149	14	3.212	3.45	84.70	2.130	3.88	89.86
10	15	0.111	10	0.321	3.52	97.86	0.321	3.98	97.86
11	15	0.174	10	6.104	3.62	59.31	5.434	3.85	63.77
12	15	0.048	10	0.406	3.44	97.29	0.463	5.2	96.91
13	25	0.111	10	0.364	3.44	98.55	0.278	4.06	98.89
14	15	0.111	10	0.278	3.8	98.15	0.335	4.02	97.77
15	4.96	0.111	10	0.278	5.29	94.39	0.278	4.23	94.39
16	15	0.111	16.7	0.264	4.05	98.24	0.364	4.14	97.58
17	15	0.111	3.30	5.619	3.96	62.54	4.010	3.96	73.27
1D	15	0.111	10	0.364	4.64	97.58	0.364	3.84	97.58
2D	9	0.149	14	0.264	4.09	97.07	0.535	3.86	94.06
3D	21	0.074	14	0.620	4.17	97.05	0.463	4.04	97.79
4D	21	0.149	6	10.39	3.99	50.52	11.38	3.66	45.77
5D	9	0.074	6	0.307	3.98	96.59	0.620	3.98	93.11
6D	9	0.149	6	1.930	3.93	78.55	2.172	3.71	75.86
7D	21	0.074	6	0.506	3.94	97.59	0.435	3.95	97.93
8D	9	0.074	14	0.378	4.09	95.80	0.349	3.85	96.12
9D	21	0.149	14	4.337	3.95	79.35	2.358	4.01	88.77
10D	15	0.111	10	0.335	3.73	97.77	0.321	3.91	97.86
11D	15	0.174	10	6.089	4.35	59.40	6.018	3.89	59.88
12D	15	0.048	10	0.435	4.59	97.10	0.392	4.27	97.39
13D	25	0.111	10	0.976	4.12	96.10	0.378	4.17	98.49
14D	15	0.111	10	0.349	4.4	97.67	0.349	4.03	97.67
15D	4.96	0.111	10	0.321	4.54	93.53	0.335	4.45	93.24
16D	15	0.111	16.7	0.335	4.05	97.77	0.364	4.05	97.58
17D	15	0.111	3.30	4.309	4.33	71.27	3.839	3.85	74.41

A continuación, se presentan los diagramas de Pareto (Gráfica 5.1 y 5.2) de las variables de influencia para agua sintética y agua real contaminada con cromo. Estas gráficas permiten visualizar la magnitud con la que impacta cada variable en orden decreciente de significancia sobre la variable de respuesta. Cuando las barras superan a la línea trazada a la altura del valor crítico los factores o interacciones se consideran estadísticamente

significativos. Los signos (+, -) señalan si el efecto en el cambio del valor del factor es positivo o negativo. El signo positivo indica que, si se aumenta el valor del factor, el efecto será benéfico para el proceso, que en este caso es la reducción del Cr^{6+} . Al contrario, si el signo es negativo el incremento en el valor del factor tiene un efecto perjudicial en la eficiencia del proceso.



Gráfica 5.1 Diagrama de Pareto para el porcentaje de reducción con escoria de cobre en agua sintética



Gráfica 5.2 Diagrama de Pareto para el porcentaje de reducción con escoria de cobre en agua real

En las gráficas anteriores se puede observar que el tamaño de partícula (B) de la escoria de cobre presentó un mayor efecto negativo en ambas aguas al aumentar su valor; esto significa que a medida que se aumente el tamaño de partícula menor será la reducción de Cr^{6+} debido que la superficie de contacto con la solución en medio ácido será mínima y provoca que se libere menos hierro de la escoria.

También la concentración inicial (A) de Cr^{6+} señaló un efecto negativo; sin embargo, de menor magnitud, por lo cual esta variable no afecta tanto como el tamaño de partícula. Si se aumenta la concentración inicial de Cr^{6+} con una dosis de escoria constante, en algún momento esa dosis de escoria de cobre tendrá una limitada cantidad de hierro para la reducción debido que el contenido de Cr^{6+} será mayor.

En cambio, la dosis (C) de escoria de cobre mostró un mayor efecto positivo en ambas aguas al aumentar su valor; esto indica que al incrementar la dosificación mayor será la reducción. Por lo tanto, para ambas aguas la reducción de Cr^{6+} presenta mejores resultados si el tamaño de partícula es pequeño, la concentración inicial es menor y la dosis de escoria es mayor.

5.1.2. Optimización de la etapa de reducción

Se prosiguió a calcular los valores óptimos de los factores para obtener la máxima reducción de Cr^{6+} de las dos variables de respuesta aplicando escorias de cobre, para lo cual se empleó la Optimización de Múltiples Respuesta, obtenida con el software STATGRAPHICS. Este procedimiento ayuda a determinar la combinación de los factores experimentales que simultáneamente optimiza varias respuestas.

Para la variable de respuesta “porcentaje de reducción” se indico como meta maximizar, en cambio, para “Fe residual” se indico minimizar, ya que se espera tener el menor hierro disuelto posible y máximo porcentaje de reducción.

En la Tabla 5.4 se muestran los valores óptimos de los factores experimentales con agua sintética y agua real; para agua sintética son: concentración inicial Cr^{6+} de 20.17 mg/L y dosis de escoria de 13.04 g/L con tamaño de 0.048 mm, para agua real contaminado con cromo: concentración inicial Cr^{6+} de 15.99 mg/L y una dosis de escoria de 16.7 g/L con tamaño de partícula de 0.12 mm.

Tabla 5.4 Valores óptimos de los factores de la etapa de reducción de Cr^{6+} con agua sintética y real

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo Agua sintética</i>	<i>Óptimo Agua real</i>
Concentración inicial Cr^{6+} (mg/L)	4.96	25.04	20.17	15.99
Tamaño escoria cobre (mm)	0.048	0.17	0.048	0.12
Dosis escoria cobre (g/L)	3.3	16.69	13.04	16.7

En la Tabla 5.5 se encuentran las variables de respuestas con los valores teóricos óptimos que se desean alcanzar. Para la variable de respuesta “porcentaje de reducción” en agua sintética es 100% y agua real es 98.89%. Para “Fe residual” se obtendría 3.82 mg/L en agua sintética y 3.88 mg/L en agua real.

Tabla 5.5 Variables de respuestas con valores teóricos óptimos de la etapa de reducción de Cr⁶⁺ con agua sintética y real

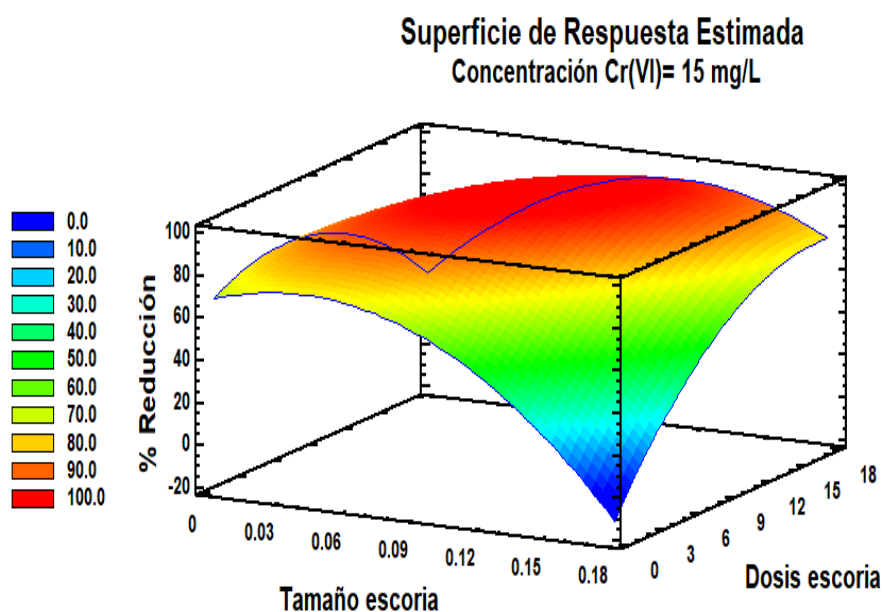
<i>Respuesta</i>	<i>Óptimo Agua sintética</i>	<i>Óptimo Agua real</i>
% reducción	100	98.89
Fe residual	3.82	3.88

Después de que el programa estadístico *STATGRAPHICS CENTURION* calculara los valores óptimos teóricos, se realizó una comprobación de estos, reproduciendo los valores óptimos teóricos de los factores en el laboratorio, se reprodujo el experimento con una repetición. La Tabla 5.6 muestra los resultados obtenidos, en agua sintética se puede ver que el porcentaje de reducción experimental alcanzó el 100% y 99.8%; con hierro total residual de 3.84 y 3.97 mg/L, estos valores se asemejan mucho a los valores teóricos (Tabla 23); con agua real contaminada con cromo se alcanzó una reducción del 99.86% y 99.87%, con hierro total residual de 3.66 y 3.63 mg/L, estos porcentajes de reducción son superiores que el teórico por 1% y el hierro residual es menor al previsto en el teórico.

Tabla 5.6 Comprobación experimental de los valores óptimos teóricos de la etapa de reducción de Cr⁶⁺ con agua sintética

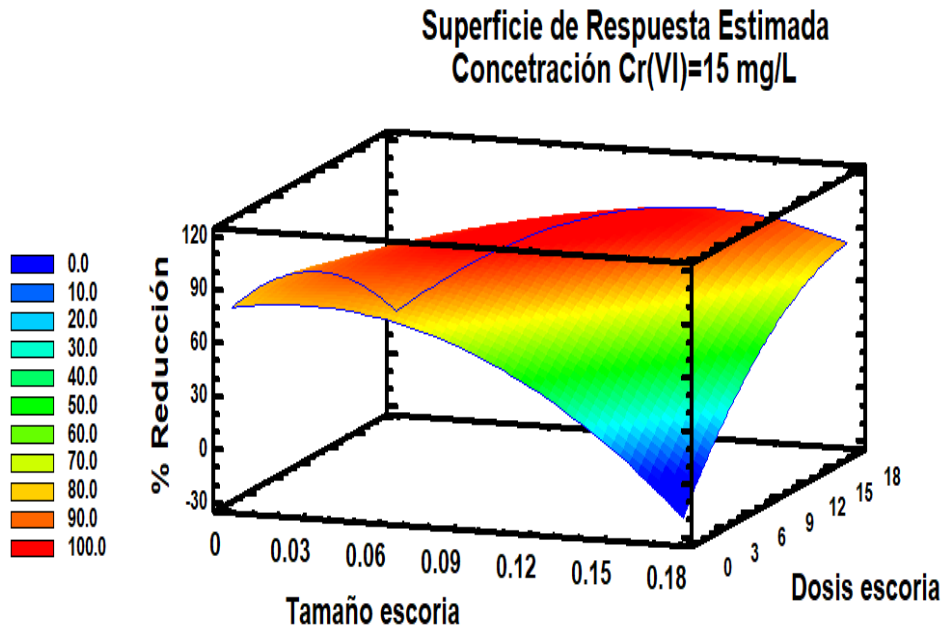
Exp	CONDICIONES DE OPERACIÓN			VALORES TEÓRICOS		VALORES REALES		Tipo de agua
	Concentración inicial Cr(VI) (mg/L)	Tamaño de EC (mm)	Dosis de EC (g/L)	Fe residual (mg/L)	% Reducción	Fe residual (mg/L)	% Reducción	
1	20.17	0.048	13.04	3.82	100	3.84	100	Sintética
1D						3.97	99.8	
1	15.99	0.12	16.7	3.88	98.89	3.66	99.86	Real
1D						3.63	99.87	

Las Gráficas 5.3 y 5.4 muestran la superficie de respuesta (elaborado con el programa STATGRAPHICS CENTURION) que representa la región experimental que modela la reducción de Cr^{6+} a concentración inicial de 15 mg/L (punto central del diseño de experimentos), con diferentes dosis y tamaño de partícula de la escoria de cobre. Este gráfico es particularmente útil para ver de manera esquemática como afectan las variables a la variable de respuesta de porcentaje de reducción. La sección roja de la superficie se refiere a una deseabilidad en la región indicada en ambas gráficas y muestra la combinación de los factores en los que se alcanza el óptimo.



Gráfica 5.3 Superficie de repuesta de reducción de cromo (%) en función del tamaño de escoria (mm) y dosis de escoria (g/L) en agua sintética

En agua sintética, para reducir 100% de Cr^{6+} a una concentración inicial de 15 mg/L, se necesitan aproximadamente una dosis de escoria entre 15 a 18 g/L y un tamaño de 0.03 a 0.09mm.



Gráfica 5.4 Superficie de respuesta de reducción de cromo (%) en función del tamaño de escoria (mm) y dosis de escoria (g/L) en agua real

En agua real contaminada con cromo, para reducir 100% de Cr^{6+} a una concentración inicial de 15 mg/L, se necesitan aproximadamente una dosis de escoria entre 12 a 15 g/L y un tamaño de 0.06 a 0.11mm.

5.2. Pruebas de precipitación de Cr^{+3} con escoria de acero en agua real

En este apartado se mencionarán las pruebas de precipitación de Cr^{3+} con escoria de acero en agua real contaminada con cromo. Primero se realizó un análisis de la variación de la solubilidad del cromo en función del pH, luego se realizaron pruebas de tamaño de partículas de la escoria de acero y aumento de velocidad de agitación. Por último, se realizó la prueba de dosificación de la escoria de acero para ver el efecto sobre la precipitación de cromo y hierro en la solución reducida en condiciones óptimas y determinar la mejor dosis de escoria. Es importante aclarar que anteriormente en las pruebas exploratorias de la sesión 4.3 se realizaron pruebas para determinar la dosis experimental de escoria de acero a diferente pH inicial con agua destilada y la dosis que se determinó en esas pruebas no se aplica para el agua real contaminada con cromo, por eso es necesario realizar estas pruebas con agua real y obtener la mejor dosis de escoria de acero.

5.2.1. Variación de la solubilidad de Cr^{+3} con el pH

El cromo precipita a valores de pH básicos y neutros; la solubilidad en agua del hidróxido de cromo III, $Cr(OH)_3$, es prácticamente nula (Ortiz, 2012), como se muestra a continuación:

La reacción de solubilidad del cromo en agua:



Siendo la constante de producto de solubilidad (K_{ps}):

$$K_{ps} = [Cr^{+3}][OH^-]^3 = 6.3 \times 10^{-31} \text{ a } 25^\circ C \quad (\text{Petrucci et al., 2011})$$

La Ecuación 5.3 muestra la relación entre la concentración de cromo, X , y su K_{ps} :

$$K_{ps} = [Cr^{+3}][OH^-]^3 = (X)(3X)^3 = 27X^4 = 6.3 \times 10^{-31} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

Se despeja X :

$$X = \sqrt[4]{\frac{6.3 \times 10^{-31}}{27}} = 1.235 \times 10^{-8}$$

Después, se obtiene la solubilidad de cromo en agua con respecto a su masa molar, la cual puede observarse en la Ecuación 5.4:

$$[Cr^{+3}] = X = 1.235 \times 10^{-8} \frac{mol}{L} * 52 \frac{g}{mol} = 6.4 \times 10^{-7} \frac{g}{L} = 6.4 \times 10^{-4} \frac{mg}{L} \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Ésta es una concentración muy baja en agua, donde el pH se calcula a partir de la Ecuación 5.5:

$$[OH^-] = 3X = 3 * 1.235 \times 10^{-8} \frac{mol}{L} = 3.7 \times 10^{-8} \frac{mol}{L} \quad (\text{Ecuación 5.5})$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(3.7 \times 10^{-8}) = 7.43 \quad (\text{Ecuación 5.6})$$

$$pH + pOH = 14 \quad (\text{Ecuación 5.7})$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 7.43 = 6.57$$

Ahora se puede calcular la solubilidad del cromo a diferentes pH. Por ejemplo, a pH=7 y pOH= 7. Del valor de pOH se obtiene la concentración de iones hidroxilo que se presenta en la Ecuación 5.7.

$$[OH^-] = 1 \times 10^{-7} \frac{mol}{L}$$

Despejamos la Ecuación 5.3 para obtener la concentración de iones de cromo:

$$[Cr^{+3}] = \frac{Kps}{[OH^-]^3} = \frac{6.3 \times 10^{-31}}{(1 \times 10^{-7})^3} = 6.3 \times 10^{-10} \frac{mol}{L} * 52 \frac{g}{mol} = 3.276 \times 10^{-8} \frac{g}{L} = 3.276 \times 10^{-5} \frac{mg}{L}$$

A continuación, en la Tabla 5.7 se muestran la solubilidad del cromo III a diferentes pH.

Tabla 5.7 Solubilidad del Cr³⁺ a diferentes pH

pH	Solubilidad (mg/L)
1	3.276x10 ¹³
2	3.276x10 ¹⁰
3	3.276x10 ⁷
4	3.276x10 ⁴
5	32.76
6	3.276x10 ⁻²
7	3.276x10 ⁻⁵

8	3.276×10^{-8}
9	3.276×10^{-11}
10	3.276×10^{-14}
11	3.276×10^{-17}
12	3.276×10^{-20}
13	3.276×10^{-23}
14	3.276×10^{-26}

Lo que muestra que la solubilidad del cromo III a pH básico es extremadamente baja, casi nula. Esto se debe que al aumentar el pH de la disolución disminuye la concentración de protones (H^+) del agua y aumentan los iones hidroxilo (OH^-), sin embargo, siguiendo el principio de *Le Chatelier*, la reacción (Reacción 5.1) se desplazará hacia la izquierda para compensar el aumento de concentración de iones OH^- y alcanzar un nuevo equilibrio, con lo cual disminuye la solubilidad del compuesto (Petrucci *et al.*, 2011).

5.2.2. Pruebas con diferentes tamaños de partícula de la escoria de acero

5.2.2.1. Descripción de las pruebas

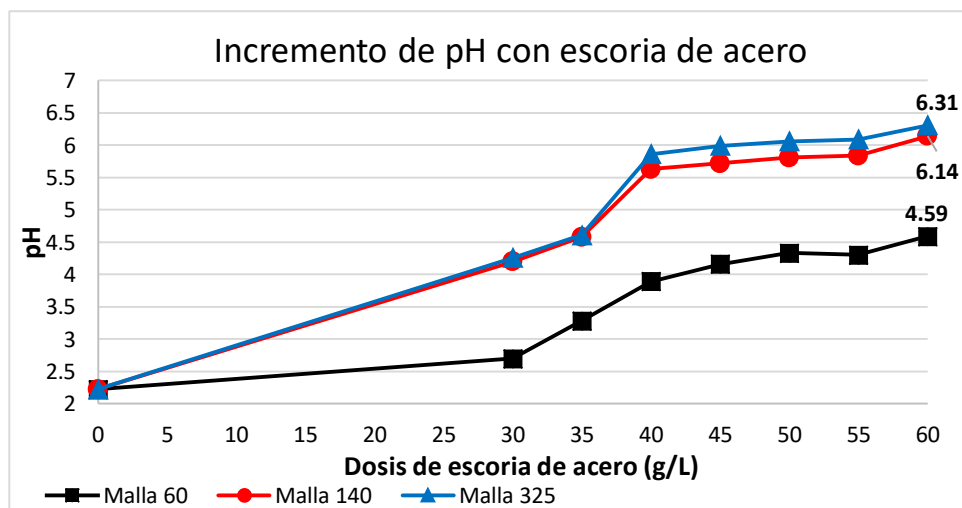
Estas pruebas con agua real contaminada con cromo, tienen la finalidad de determinar el tamaño de partícula de la escoria de acero que se va a utilizar en la prueba de dosificación con la escoria de acero y de analizar la importancia de esta variable al momento de aumentar el pH de la solución.

Las pruebas se realizaron en lotes y se inició con la etapa de reducción con las condiciones óptimas de operación encontradas en la sección anterior. Se prepararon 300 mL de agua real reducida y después se colocaron 100 mL del efluente de la reducción en cada matraz, luego se fue agregando una dosis de 5 g/L de escoria de acero cada 30 min de tres diferentes tamaños de partículas de escoria, el más fino 0.048 mm, mediano 0.105 mm y grande 0.25 mm (malla 325, 140 y 60 respectivamente), la velocidad de agitación fue de 150 rpm, se midió el pH entre cada tiempo. El rango de dosis que se utilizó en las pruebas fue de 30 g/L hasta 60 g/L.

También se realizó una prueba solo con el tamaño de partícula 0.048 mm (malla 325) y aumentado la dosis para ver si alcanza en algún punto el pH 7. El rango de dosis que se usó fue de 50 g/L a 130 g/L y velocidad de agitación también de 150 rpm. La prueba fue en discontinuo y con 100 mL del efluente de la reducción, se agregó 10 g/L de escoria de acero cada 30 min y se midió el pH entre cada tiempo.

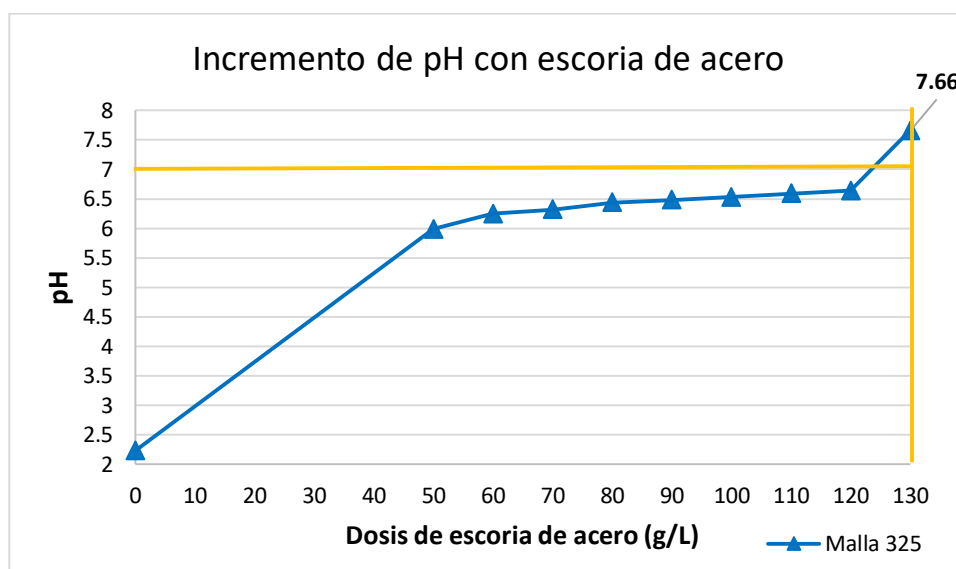
5.2.2.2. Resultados de las pruebas

Se espera que con estos resultados se determine el tamaño de escoria de acero que se va a utilizar en la prueba de precipitación, para incrementar el pH por arriba de 7. Se observa en la Grafica 5.5 como el pH va incrementando conforme se agrega más cantidad de escoria de acero de tres tamaños de partículas, fina (malla 325), mediana (malla 140) y grande (malla 60). Las tres pruebas iniciaron con pH 2.22, que es el pH del efluente de la primera etapa de reducción. Se llegó hasta una dosis de 60 g/L y ningún tamaño alcanzó el pH 7, pero la escoria de malla 325 que es la fina, fue la que más alto pH obtuvo, por lo cual, se considera que es el tamaño fino el más conveniente para seguir usando en otras pruebas y ver si incrementado la dosis logra llegar al pH esperado. La eficiencia de incremento de pH en la solución para precipitar aumenta con la disminución del tamaño de la escoria de acero. Esto puede ser por la estructura porosa de la escoria que es producido al triturar los gránulos a partículas finas y tiene mayor superficie por unidad de masa (Erdem *et al.*, 2001). En el ANEXO L se encuentran los resultados de estas pruebas.



Gráfica 5.5 Pruebas con diferentes tamaños de partículas de escoria de acero para el incremento de pH

Como en las pruebas anteriores nunca se alcanzó el pH 7, pero se observó que el tamaño más fino (malla 325) fue el que más aumentó el pH. Ahora se presenta el resultado de incremento de pH solo con el tamaño más fino (0.048 mm) para ver si aumentando la dosis se logra alcanzar un pH arriba de 7. La Gráfica 5.6 muestra el incremento de pH desde una dosis de 50 g/L a 130 g/L, iniciando con un pH de 2.23 que salió del efluente de reducción. En esta prueba, sí se llegó a un pH por encima de 7 y fue con la dosis de 130 g/L que alcanzó un pH 7.66. Por lo tanto, se determina que el tamaño de partícula de escoria de acero a utilizar será de 0.048 mm. En el ANEXO L se encuentran los resultados obtenidos del incremento de pH en función de la dosis de escoria de acero.



Gráfica 5.6 Prueba con escoria de acero de tamaño 0.048 mm (malla 325) para el incremento de pH

5.2.3. Pruebas con aumento de velocidad de agitación

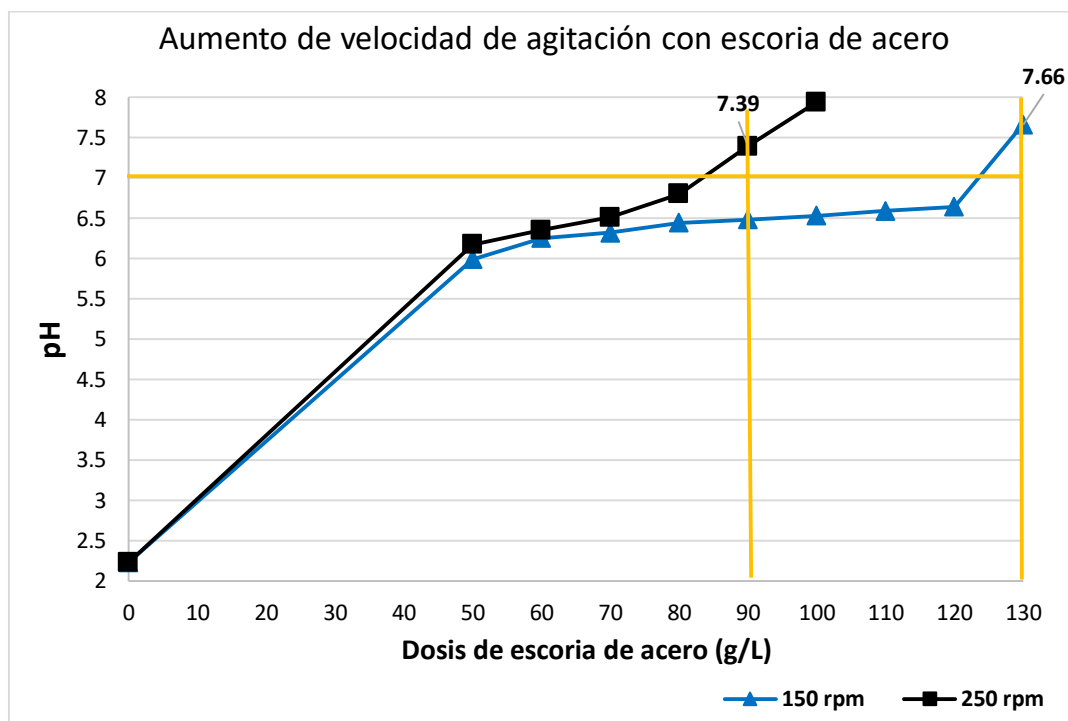
5.2.3.1. Descripción de las pruebas

Aunque la prueba anterior con el tamaño de partícula de 0.048 mm sí se llegó a un pH arriba de 7 con una dosis de escoria de acero de 130 g/L, esta cantidad de escoria presenta el inconveniente de que genera más sólidos sedimentables (lodos). Entonces para disminuir la dosis, se propuso aumentar la velocidad de agitación.

La prueba consistió en utilizar el mismo tamaño de partícula 0.048 mm (malla 325) y aumentar la velocidad de 150 a 250 rpm. La prueba fue en reactor discontinuo y con 100 mL del efluente de la reducción, se agregó 10 g/L de escoria de acero cada 30 min y se midió el pH entre cada tiempo. El rango de dosis que se usó fue de 50 g/L a 100 g/L y velocidad de agitación de 250 rpm.

5.2.3.2. Resultados de las pruebas

En la Gráfica 5.7, se presentan los resultados de las pruebas con velocidad de agitación de 150 y 250 rpm, partiendo con un pH de 2.23. Claramente se puede afirmar que, al aumentar la velocidad de agitación a 250 rpm, el pH llegó a 7.39 con la dosis de 90 g/L, mientras que con 150 rpm se requiere 130 g/L y se obtuvo un pH de 7.66, existe una disminución de dosis del 30.77%, es decir, se ahorra 40 g/L de escoria de acero. Una ventaja de aumentar la velocidad es que se introduce aire por turbulencia a altas rpm e incrementa el contenido de oxígeno en la solución, el oxígeno convierte los compuestos ferrosos en hidróxidos férricos insolubles. En el ANEXO L se encuentran los resultados de estas dos pruebas.



Gráfica 5.7 Pruebas con escoria de acero de tamaño 0.048 mm (malla 325) con aumento de velocidad de agitación para reducir la dosis

5.2.4. Pruebas de dosificación con la escoria de acero

5.2.4.1. Descripción de las pruebas

Estas pruebas tienen el objetivo de ver el efecto de la dosificación de la escoria de acero sobre la precipitación de cromo y hierro en la solución reducida (efluente de la etapa de reducción en condiciones óptimas). A partir de las pruebas anteriores con diferentes tamaños de partícula de la escoria de acero y aumento de velocidad de agitación, las variables de tamaño de partícula de 0.048 mm (malla 325) y la velocidad de agitación de 250 rpm, pueden considerarse fijas.

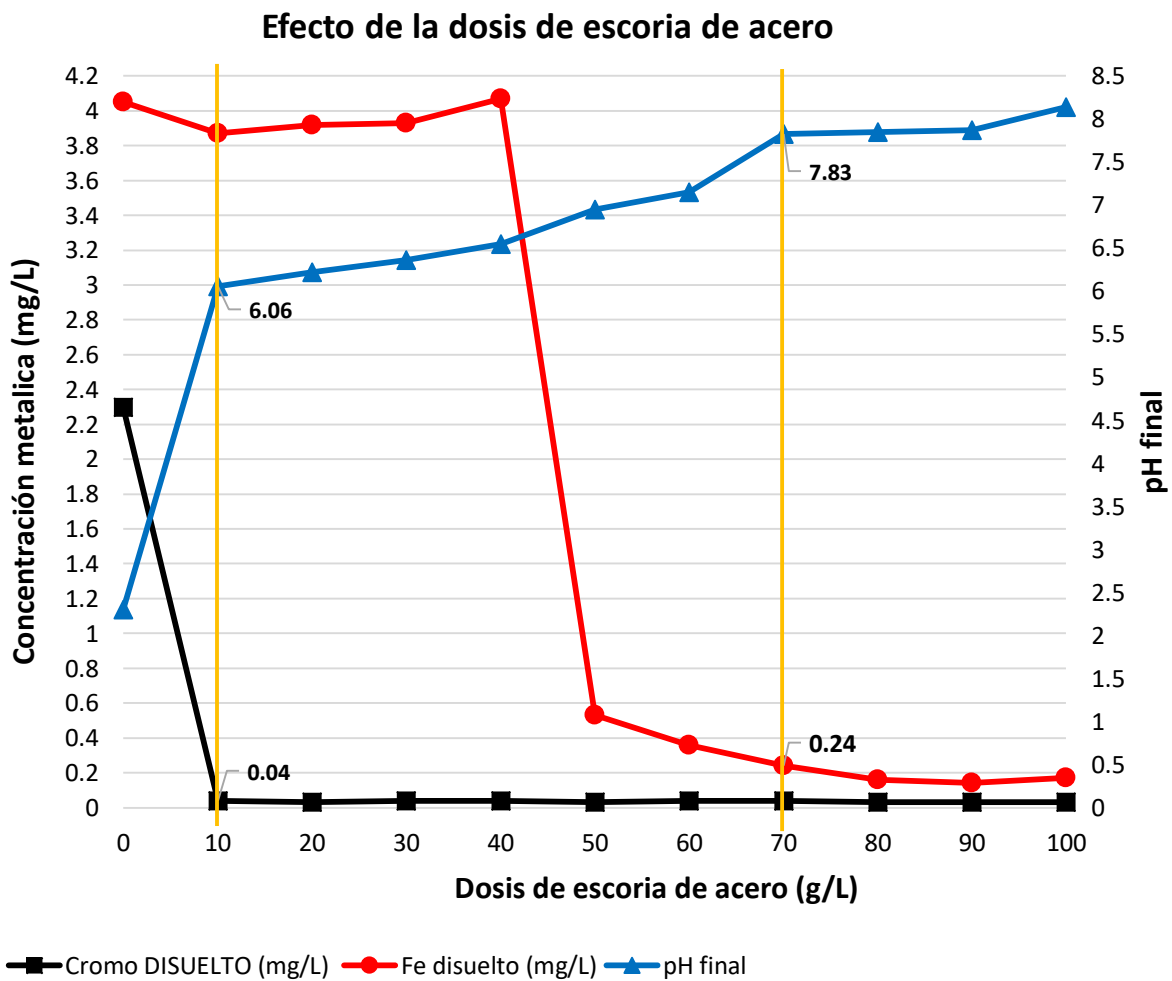
Las pruebas se realizaron a nivel laboratorio y en reactores discontinuos. La primera parte consistió en la etapa de reducción, se prepararon 2,060 mL de solución con las condiciones óptimas de operación que se determinaron en la sección 5.1.2. Después con el efluente de la reducción, se colocaron 200 mL de solución en cada matraz y se agregó la dosis correspondiente de escoria de acero con tamaño de partícula 0.048mm. Las dosis que se emplearon fueron 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 g/L, con velocidad de agitación de 250 rpm durante 180 min, luego se dejaron los matraces en reposo durante 60 minutos (tiempo de sedimentación). Posteriormente se tomó una muestra de cada matraz y se midió pH, Cr⁶⁺ total, cromo Total y hierro total. Para hierro disuelto las muestras se filtraron a 0.45 µm y Cromo total disuelto se filtró a 0.2µm.

5.2.4.2. Resultados de las pruebas

La Gráfica 5.8 muestra el efecto de la dosificación de la escoria de acero sobre la precipitación de cromo y hierro en la solución reducida. Conforme aumenta el pH en la solución al agregar la escoria de acero, la concentración de cromo y hierro en el sobrenadante disminuye. Cumpliendo con el LMP de la MODIFICACIÓN a la NOM-127-SSA1-1994, el cromo disuelto fue de 0.04 mg/L con la dosis de escoria de acero de 10 g/L y pH 6.06; en cambio, el hierro disuelto fue de 0.24 mg/L con la dosis de escoria de acero de 70 g/L y pH 7.83. Esta diferencia de dosis y pH entre el cromo y hierro que se requieren para precipitar, es debido a la constante de producto de solubilidad (Kps) de ambos metales que

son diferentes ($\text{Cr}(\text{OH})_3 = 6.3 \times 10^{-31}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 2 \times 10^{-39}$). En el ANEXO L se encuentran los resultados obtenidos de la dosificación de la escoria de acero.

La precipitación de Cr^{3+} tiene relación con el cambio de su especie por la variación de pH y se puede observar en el diagrama de Pourbaix de cromo (Figura 1.1). Cuando la solución de Cr^{3+} se encuentre entre pH 6 y 11 la especie predominante es $\text{Cr}(\text{OH})_3$, el cual precipita por su mínima solubilidad en medio acuoso (Mijaylova *et al.*, 2003). También se comprueba lo que menciona Bonenfant *et al.*, (2009) que las escorias de acero pueden alcalinizar soluciones porque se consideran básicas por su alto contenido de CaO y de otros óxidos (magnesio, aluminio y manganeso) que tienen, y al ponerlas al contacto con el agua, se convierten en hidróxidos.



Gráfica 5.8 Pruebas de precipitación con escoria de acero de tamaño 0.048 mm, velocidad de agitación de 250 rpm, tiempo de agitación 180 min y tiempo de sedimentación 60 min

CAPITULO 6. CICLOS DE REÚSO DE LAS ESCORIAS DE COBRE Y ACERO

En este capítulo se mencionarán las pruebas de los ciclos de reuso de las escorias y el diagrama del proceso de remoción de cromo. Es importante determinar los ciclos de reuso de las escorias de cobre y acero en la remoción de cromo hexavalente en agua real de acuífero contaminada, para delimitar el número de veces que se pueden reutilizar.

6.1. Descripción de las pruebas

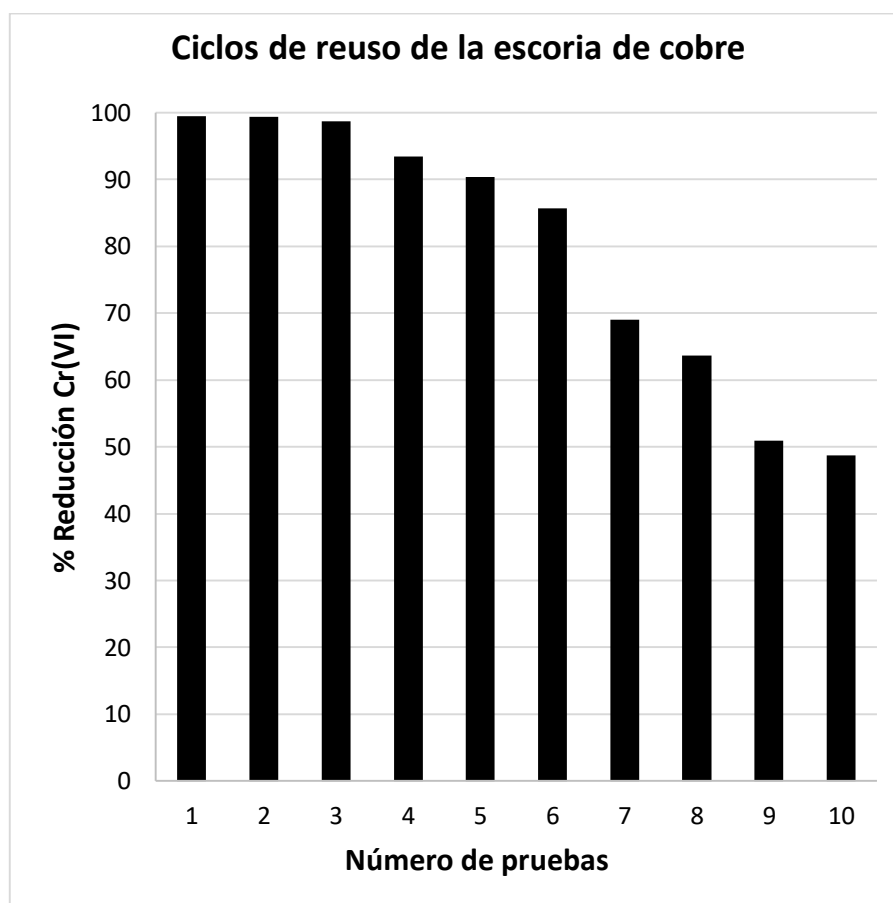
Primero se realizaron las pruebas de reducción sucesiva con la escoria de cobre a nivel laboratorio y en reactor discontinuo. La primera prueba (1º- ciclo) consistió en preparar 150 mL de solución con agua real contaminada con cromo con las condiciones óptimas de operación (Concentración inicial de Cr^{6+} : 15.99 mg/L, tamaño de escoria: 0.121 mm y dosis de escoria: 16.7 g/L) con tiempo de agitación de 60 min y velocidad de agitación de 150 rpm. Al terminar la prueba, se midió Cr^{6+} total residual para saber cuánto se redujo, además, se lavó la escoria de cobre. Se repite lo mismo para la segunda prueba (2º- ciclo), se prepara la solución con la misma concentración de Cr^{6+} , pero se agrega la misma escoria utilizada en la primera prueba, al terminar se mide Cr^{6+} total residual. Se repite esta prueba hasta 10 veces (10 ciclos).

Para las pruebas de precipitación sucesiva con la escoria de acero se prepararon 150 mL de solución reducida, se agregó la mejor dosis de 70 g/L y tamaño de escoria de acero de 0.048 mm; con tiempo de agitación de 180 min, velocidad de agitación de 250 rpm y tiempo de sedimentación de 60 min. Después se midió cromo disuelto, hierro disuelto y pH final; la escoria de acero se lavó. Se repite el mismo procedimiento para la siguiente prueba. En total se realizaron 3 repeticiones (3 ciclos).

6.2. Resultados de las pruebas

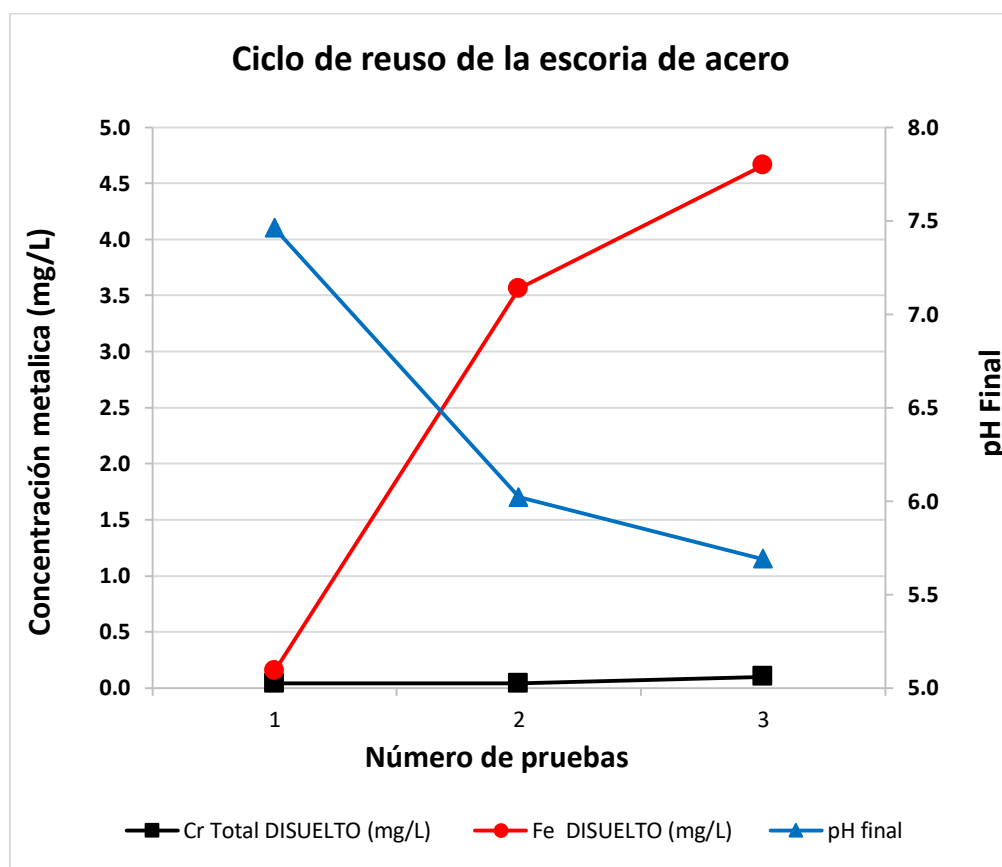
Estas pruebas se realizaron para saber cuántas veces se puede reutilizar la escoria de cobre en la etapa de reducción y todas las pruebas se realizaron con los valores óptimos. En la Gráfica 6.1 se observa que, en los primeros tres ciclos se reduce el 99% del Cr^{6+} en la solución. Se encontró que el rendimiento de reducción disminuyó a 48.74% al final de la

10ª- repetición. En el estudio de Kiyak *et al.*, (1999), quien investigó la reducción de Cr^{6+} con escoria de cobre, obtuvo en los primeros cuatros ciclos una reducción completa del Cr^{6+} ; en cambio, Erdem *et al.*, (2004) estudiaron la reducción del cromo con siderita y solo lograron reducción completa en los primeros dos ciclos. Se puede afirmar que la escoria de cobre es un material de reducción adecuado para Cr^{6+} en solución acuosa, sin embargo, no se puede regenerar y pierde efectividad después de tres ciclos. En el ANEXO N se encuentran los resultados obtenidos en estas pruebas.



Gráfica 6.1 Resultados de las pruebas de reuso de la escoria de cobre (Conc. inicial Cr^{6+} 15.99 mg/L, dosis escoria 16.7 g/L, tamaño 0.121mm, tiempo de agitación 60 min y velocidad 150 rpm)

Una determinada cantidad de escoria de acero se sometió a pruebas de precipitación sucesivas. La prueba de precipitación en las mismas condiciones se repitió hasta que los valores de cromo y hierro disueltos rebasaron los límites máximos permisibles (LMP) de la MODIFICACIÓN a la NOM-127-SSA1-1994. Los resultados de estas pruebas se dan en la Gráfica 6.2, en los primeros dos ciclos el cromo disuelto queda debajo de 0.05 mg/L (LMP), sin embargo, el hierro disuelto solo llega al LMP en el primer ciclo, debido que a partir del segundo el pH final es 6.02 y después va decreciendo, la solubilidad del hierro va aumentando a medida que el pH disminuye, y en consecuencia va disminuyendo su precipitación. En el ANEXO M se encuentran los resultados obtenidos en estas pruebas.



Gráfica 6.2 Resultados de las pruebas de reúso de la escoria de acero (Conc. inicial Cr^{6+} 15.99 mg/L, dosis escoria de acero 70 g/L, tamaño 0.048 mm, tiempo de agitación 180 min, velocidad 250rpm y sedimentación 60 min)

6.3. Diagrama del proceso de remoción de cromo con escorias de cobre y acero

El siguiente diagrama de proceso con balance de masa se realizó con valores óptimos en la etapa de reducción, y en la etapa de precipitación se utilizó la dosis de escoria de acero que da mejor resultado para obtener cromo disuelto, hierro disuelto y pH debajo de los límites máximos permisibles de la MODIFICACIÓN a la NOM-127-SSA1-1994. Es importante mencionar que en este proceso hace falta al final una filtración para cumplir con la norma, se propone un filtro de arena convencional.

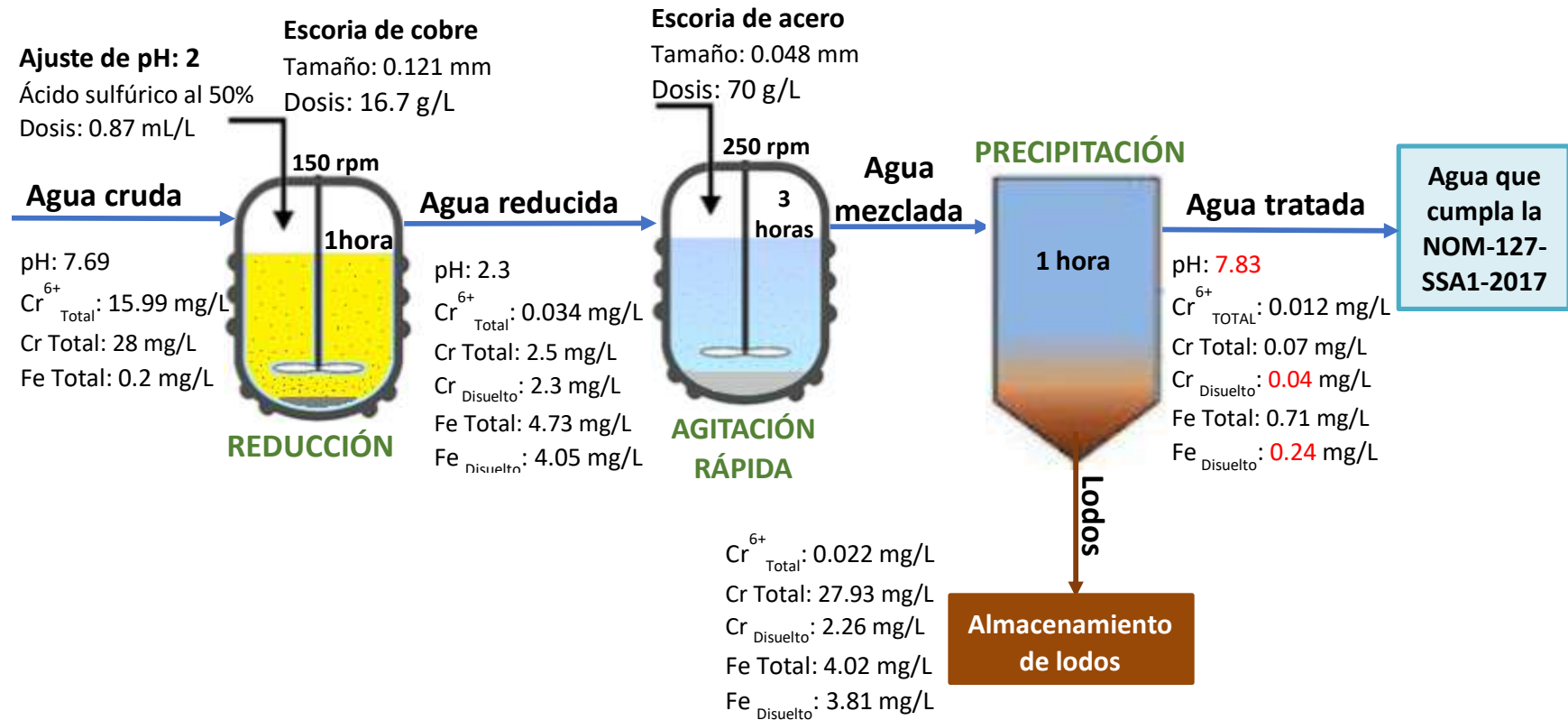


Figura 6.1 Diagrama General de remoción de cromo en agua utilizando escorias de cobre y acero

Diagrama del proceso para tratar 1m³/h de agua contaminada con cromo

El diagrama anterior de proceso se modificó para poder tratar 1m³ de agua por hora y debido que en la etapa de agitación rápida el tiempo de residencia es de tres horas, se propuso agregar 3 tanques mezcladoras cada uno con capacidad de 1,000 litros en esta etapa. El proceso consiste que el agua reducida llene el tanque #1 y empiecen sus 3 horas de agitación, cuando salga la segunda agua reducida se llena el tanque #2 y comienzan sus tres horas de agitación, y así repetidamente. Cada tanque empezará su tiempo de residencia con una hora de diferencia que el anterior, por lo cual siempre que salga agua reducida habrá un tanque mezclador para utilizar.

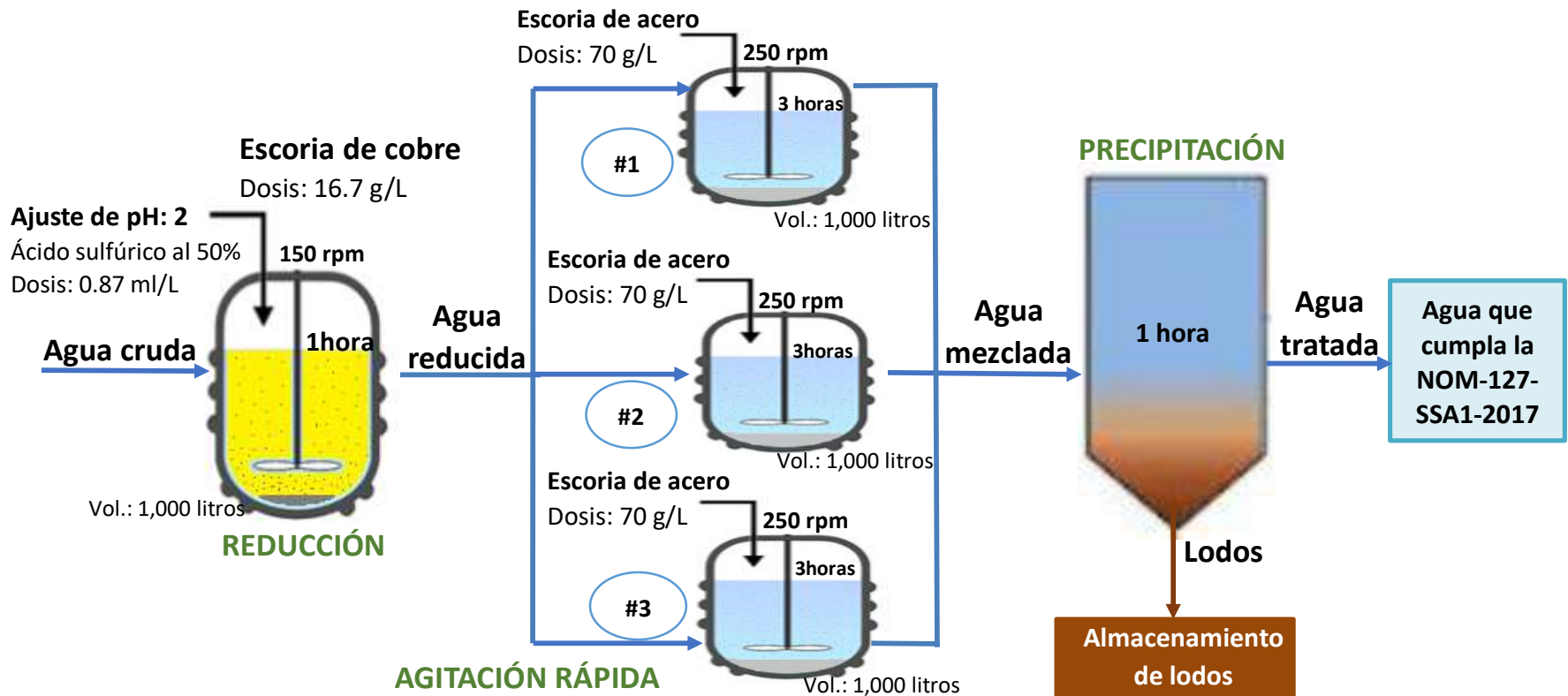


Figura 6.2 Diagrama modificado para tratar 1m³ de agua por hora

CAPITULO 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. Conclusiones

En este trabajo se estudió y determinó la eficiencia de remoción de cromo hexavalente presente en un agua subterránea aplicando escorias metalúrgicas de cobre y acero. Se comprueba la hipótesis de que por medio de una reacción de reducción a pH 2 del Cr^{6+} con iones Fe^{+2} , provenientes de escorias de cobre que contienen óxidos de hierro, y posteriormente la precipitación a un pH básico del Cr^{3+} con iones OH^- provenientes de las escorias de acero que contiene óxido de calcio (CaO); se puede lograr la remoción de cromo total para cumplir con el límite máximo permisible (LMP) del cromo de acuerdo con la MODIFICACIÓN a la NOM-127-SSA1-1994.

De los resultados obtenidos en las pruebas exploratorias, se concluye que los principales factores de influencia significativa sobre el proceso de reducción de Cr^{6+} con escorias de cobre, fueron el pH y el tamaño de partícula. Estos factores determinaron la cantidad de Fe total lixiviado por estas escorias. Para el proceso de precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ fueron el tamaño y la dosis de escoria de acero. Estos factores determinaron la cantidad de iones OH^- de los metales alcalinotérreos, principalmente el calcio que compone la escoria de acero utilizada.

Las cinéticas de reducción mostraron que el tiempo de contacto necesario para reducir el cromo es de 60 min, y las de precipitación con escorias de acero indicaron que después de 60 minutos la cantidad de Cr^{6+} presente es constante, por lo que no se recomienda extender el tiempo de contacto.

Se establecieron las condiciones óptimas de operación mediante un diseño experimental central compuesto con tres réplicas del punto central para la etapa de reducción de Cr^{6+} con escorias de cobre en agua sintética y agua real contaminada con cromo. Se obtuvo una alta eficiencia de reducción del cromo VI a III (mayor a 98%) en ambas aguas, en condiciones óptimas (para agua sintética son: Concentración inicial Cr^{6+} de 20.17 mg/L, Tamaño de escoria 0.048 mm y dosis de escoria 13.04 g/L; para agua real son: Concentración inicial Cr^{6+}

de 15.99 mg/L, Tamaño de escoria 0.12 mm y dosis de escoria 16.7 g/L) con un tiempo de contacto de 60 min. También se realizó la comprobación experimental de las condiciones teóricas óptimas de operación de la etapa de reducción de Cr^{6+} y se obtuvieron resultados similares a los estimados por los modelos estadísticos.

Se determinó que los factores con influencia significativa en la reducción de Cr^{6+} con escorias de cobre en agua sintética y agua real contaminada con cromo fueron: tamaño de partícula y dosis de escoria de cobre. Es importante aclarar que solo en este estudio la variable de concentración inicial de Cr^{6+} no es significativa, debido a que, el intervalo de dosis de escoria de cobre fue suficiente para las concentraciones de cromo empleadas.

En la etapa de precipitación de Cr^{3+} se llevaron a cabo los siguientes análisis:

- 1.- La solubilidad del cromo a pH básico es muy baja, por lo que precipita a estos valores de pH.
- 2.-El tamaño de partícula de la escoria de acero más fino (0.048 mm) alcanzó un pH básico debido que tiene mayor superficie por unidad de masa.
- 3.- El aumento de velocidad de agitación provocó una disminución de dosis del 30.77%, es decir, un ahorro de 40 g/L de escoria de acero.
- 4.- La mejor dosis de escoria de acero para elevar el pH de la solución reducida y volver insolubles al cromo y al hierro es de 70g/L. Esto permite formar hidróxidos que sedimentan al cromo y al hierro, logrando que ambos cumplan con el LMP de la norma de agua potable.

Se encontró mediante pruebas de reúso de las escorias de cobre y acero que la escoria de cobre se puede reusar hasta 3 veces manteniendo su eficiencia de reducción en 99%; afirmando que la escoria de cobre es un material de reducción adecuado para Cr^{6+} en solución acuosa. La escoria de acero solo se puede reutilizar dos veces cumpliendo con el LMP de la norma de agua potable para cromo. El hierro solo cumple el límite en un primer uso, debido que a partir del segundo ciclo el pH va decreciendo y causa un aumento en la solubilidad del hierro provocando una disminución de su precipitación.

7.2.Recomendaciones

Se proponen algunas recomendaciones para mejorar los resultados obtenidos y tener una mejor eficiencia de remoción de cromo con escorias de cobre y acero.

- Realizar la experimentación en un reactor continuo y en columnas empacadas a nivel planta piloto, considerando el número de reúsos de las escorias de cobre y acero para la remoción de cromo.
- Evaluar el efecto que tienen otros iones presentes en aguas subterráneas, como los cationes que compiten con el ion Cr^{6+} en la reducción con Fe^{2+} , afectando la eficiencia de remoción de cromo por las escorias metalúrgicas.
- Realizar pruebas en aguas residuales de galvanoplastia que contienen Cr^{6+} (estas aguas tienen valores de pH muy ácidos), para determinar si este sistema de remoción con escorias metalúrgicas es eficiente en este tipo de aguas ácidas ya establecidas.
- Realizar un análisis CRIT (corrosivo, reactivo, inflamable y tóxico ambiental) al lodo generado después del tratamiento, con base en la norma NOM-052-SEMARNAT-2005, para determinar si debe ser manejado, estabilizado y confinado como un residuo peligroso, o en caso contrario, realizar un estudio para evaluar opciones para su aprovechamiento.

REFERENCIAS

- Abigail, E., Samuel, M., Chidambaram, R. (2015). Hexavalent chromium biosorption studies using *Penicillium griseofulvum* MSR1 a novel isolate from tannery effluent site: Box–Behnken optimization, equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 49, 156–16.
- Amaresh, N.P., Hoolikantimath, N. (2015). Removal of Chromium from Synthetic Wastewater using Adsorption Technique. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)* Vol. 02, 486-490.
- APHA, A. W. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. Washington, DC. 22a. Edición.
- Armienta-Hernández, M. A., Rodríguez-Castillo, R. (1995). Environmental Exposure to Chromium Compounds in the Valley of León, México. León. Instituto de Geofísica, UNAM, Circuito Exterior, C.U., México.
- ATSDR. (2018). *Minimal Risk Levels (MRLs)*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Alvarado, L., Rodríguez-Torres, I., Chen, A. (2013). Integration of ion exchange and electrodeionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium wastewater. *Separation and Purification Technology* 105, 55–62.
- Babel, S., Kurniawan, T. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 219-243.
- Bakshi, A., Panigrahi, A. (2018). A comprehensive review on chromium induced alterations in fresh water fishes. *Toxicology Reports* 5, 440-447.
- Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 223-224.
- Beaumont, J., Sedman, R., Reynolds, S., Sherman, C., Li, L., Howd, R., Sandy, M., Alexeeff, G. (2008). Cancer Mortality in a Chinese Population Exposed to Hexavalent Chromium in Drinking Water. *Epidemiology*, Vol. 19, No. 1. 12-23.
- Bezerra, M. A., Santelli R., Oliveira E., Villar L., Escaleira L. (2008). Response Surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 965-977.
- Brilly, M. J. (2003). Chromium contamination of the Ljubljansko Polje aquifer. *Materials and Geoenvironment*, Vol. 50, 71-74.
- Bunaciu, A., Udristoiu, E., Aboul, H. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 289-299.
- Canadá. (2017). *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality*. Obtenido de Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario.
- Chávez Porras, Á. (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 9, No. 17, 41-50.
- CONAGUA. (2003). NOM-014-CONAGUA-2003, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada. Obtenido de *Diario Oficial*, 18 de agosto de 2009.
- CONAGUA. (2019). Comisión Nacional del Agua. *Calidad del agua en México. Todos los Monitoreos 2012-2019*. <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>
- Cuellar, O. (2015). Tratamientos para la remoción de cromo (VI) presentes en aguas residuales. *Revista Nova, Colombia*, (1), 66-73.
- Dermatas, D., Panagiotakis, I., Mpouras, T., Tettas, K. (2017). The Origin of Hexavalent Chromium as a Critical Parameter for Remediation of Contaminated Aquifers. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology* 98: 331–337.
- Doria-Herrera G., Paz-Ordóñez P., Hormaza-Anaguano A. (2013). Estandarización de la difenilcarbazida como indicador y acomplejante en la identificación de cromo hexavalente – Cr (VI). *Producción + Limpia* Vol. 8, No. 2. 9-20 p.

- Durán, U., Coronado-Apodaza, K. G., Meza-Escalante, E. R., Ulloa-Mercado, G., Serrano, D. (2018). Two combined mechanisms responsible to hexavalent chromium removal on active anaerobic granular consortium. *Chemosphere* 198, 191-197.
- EPA. (1983). CHROMIUM. Method 218.1 (Atomic Absorption, direct aspiration). *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, 218 1-1, 218 1-2.
- EPA. (1994). Method 218.6: Determination of dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater effluents by Ion Chromatography. U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (2010). Toxicological review of Hexavalent Chromium. U.S. Environmental Protection Agency.
- EPA. (24 de abril de 2017). Chromium in Drinking Water. Obtenido de Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/chromium-drinking-water>
- Erdem, M., Altundogan, S., Turan, D., Tumen, F. (2005). Hexavalent chromium removal by ferrochromium slag. *Journal of Hazardous Materials B16*, 176-182.
- Erdem, M., y Tumen, F. (2004). Chromium removal from aqueous solution by the ferrite process. *Journal of Hazardous Materials B109*, 71-77.
- Erdem, M., Gur, F., Tumen, F. (2004). Cr (VI) reduction in aqueous solutions by siderite. *Journal of Hazardous Materials B113*, 217-222.
- España. (2003). Ministerio de la Presidencia. Real Decreto 140/2003, se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- Europea, U. (1998). Directiva 98/83/CE del Consejo relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, 3 de noviembre de 1998.
- EUROSLAG. (2018). The European Association representing metallurgical slag producers and processors. Obtenido de Ferrous Slag -general information: <http://www.euroslag.com/products/properties/>
- Euroslag (2020). LEGISLATION. Recuperado el 16 de julio de 2020, a partir de: <https://www.euroslag.com/status-of-slag/legislation/>
- García-Mejía T., Mercado-Borrayo B., Celestino-Domínguez J. (2017). Inventario y caracterización de escorias. Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Gorai, B., Jana, R.K., Premchand. (2003). Characteristics and utilisation of copper slag a review. *Resources, Conservation and Recycling* 39, 299-313.
- Guo, J. Bao, Y., Wang, M. (2018). Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. *Waste Management* 78, 318-330.
- Gupta, V., Gupta, M., Sharma, S. (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mug an aluminium industry waste. *Wat. Res.* Vol.35 No. 5, 1125-1134.
- Gutiérrez Pulido, H., De la Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. México: McGraw Hill.
- Gutiérrez-Ruiz, M., Villalobos-Peñalosa, M., Miranda, J. (1990). Chromium pollution evaluation in groundwaters of North Mexico City. *Revista Int. Contam. Ambient.* Vol. 6, 5-18.
- Habashi, F. (1986). *Principles of extractive metallurgy: pyrometallurgy*. Inglaterra: Gordon and breach Science Publishers. Vol. 3.
- HACH, (2018). Chromium, Total. Method 8024. Alkaline Hypobromite Oxidation Method. <https://latam.hach.com/cromo-total-set-de-reactivos-pp-0-01-0-70-mg-l-de-cr/product-downloads?id=54617151803&callback=qs>
- Han, C., Jiao, Y., Wu, Q., Yang, W., Yang, H., Xue, X. (2016). Kinetics and mechanism of hexavalent chromium removal by basic oxygen furnace slag. *Journakl of Environmental science* 46, 63-71.
- Huang, X., Hou, X., Song, F., Zhao, J., Zhang, L. (2016). Facet-Dependent Cr(VI) Adsorption of Hematite Nanocrystals. *Environmental Science & Technology*, 50, 1964-1972.

- Indian. (2012). Indian Standard, Drinking Water- Specification, Second Revision. Bureau of Indian Standards.
- Jiang, W., Pelaez, M., Dionysiou, D., Entezari, M., Tsoutsou, D., O'Shea, K. (2013). Chromium (VI) removal by maghemite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 222, 527–533.
- Jin, W., Du, H., Zheng, S., Zhang, Y. (2016). Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr (VI): A review. *Electrochimica Acta* 191, 1044-1055.
- Jobby, R., Jha, Pamela., Yadav A., Desai, N. (2018). Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium Cr (VI): A comprehensive review. *Journal Chemosphere* 207, 255-266.
- Kiyak, B., Özer, A., Altundogan, H., Erdem, M., Tümen, F. (1999). Cr (VI) reduction in aqueous solutions by using copper smelter slag. *Waste Management* 19, 333-338.
- Kononova, O.N., Bryuzgina, G.L., Apchitaeva, O.V., Kononov, Y.S. (2019). Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese (II) from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry* 12, 2713–2720.
- Lenntech. (2019). Lenntech B. V. Obtenido de Cromo - Cr: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cr.htm>. Consultado: 28/05/2019
- Lenntech. (2020). Lenntech B. V. Obtenido de ¿Qué es ósmosis inversa?: <https://www.lenntech.es/biblioteca/osmosis-inversa/que-es-osmosis-inversa.htm>. Consultado: 15/10/2020
- Li, H., Zhang, W., Wang, J., Yang, Z., Li, L., Shih, K. (2018). Copper slag as a catalyst for mercury oxidation in coal combustion flue gas. *Waste Management* 74, 255-259.
- Li, J., Wei, L., Zhang, Y. (2011). Research on Trivalent Chromium removal from wastewater by gas quenching steel slag. *Advanced Materials Research*, Vols. 287-290., 3069-3073.
- Lovera Dávila, D., Arias, V., Coronado Falcón, R. (2004). La valoración de las escorias metalúrgicas como recursos industriales. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG* Vol. 7, No. 13, 26-30.
- Magro, C., Deon, M., Thomé, A., Piccin, J., Colla, L. (2013). BIOSORÇÃO PASSIVA DE CROMO (VI) ATRAVÉS DA MICROALGA *Spirulina platensis*. *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 8, 1139-1145.
- Malaviya, P., Singh, A. (2011). Physicochemical Technologies for Remediation of Chromium-Containing Waters and Wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41:12, 1111-1172.
- Mamais, D., Noutsopoulos, C., Kavallari, I., Nyktari, E., Kaldis, A., Panousi, E., Nikitopoulos, G., Antoniou, K., Nasioka, M. (2016). Biological groundwater treatment for chromium removal at low hexavalent chromium concentrations. *Chemosphere* 152, 238-244.
- MAPFRE, F. (1996). *Metales Pesados Tóxicos: Normativa actual y técnicas de análisis*. Madrid: MAPFRE, S. A.
- Marín, L. S. (2000). Hydrogeology of a contaminated sole-source karst aquifer, Mérida, Yucatán, México. *Geofísica Internacional*. Vol. 39, Núm. 4, 359-365.
- Martín-Domínguez, A., Rivera-Huerta, M. L., Pérez-Castrejón, S., Garrido-Hoyos, S. E., Villegas-Mendoza, I. E., Gelover-Santiago, S. L., Drogui, P., Buelna, G. (2018). Chromium removal from drinking water by redox-assisted coagulation: Chemical versus electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* 200, 266-272.
- McClean, J. E., McNeill, L. S., Edwards, M. A., Parks, J. L. (2012). Hexavalent chromium review, part 1: Health effects, regulations and analysis. *Journal American Water Works Association*, E348-E357.
- McNeill, J. E., McNeill, L. S., Edwards, M. A., Parks, J. L. (2012). Hexavalent chromium review, part 2: Chemistry, occurrence and treatment. *Journal American Water Works Association*, E395-E405.
- Mercado Borrayo, B. M. (2013). Tesis: Remoción de boro y arsénico presentes en altas concentraciones en agua mediante escorias metalúrgicas. México, D.F. Universidad Nacional Autónoma de México UNAM.
- Mercado-Borrayo, B. M., Schouwenaars, R. González-Chávez, J. L., Ramírez-Zamora, R. M. (2013). Multi-analytical assessment of iron and steel slag characteristics to estimate the removal of metalloids from contaminated water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 48, 887–895.

- Mercado-Borrayo, B. M., González-Chávez, J. L., Ramírez-Zamora, R. M., Schouwenaars, R. (2018). Valorization of Metallurgical Slag for the Treatment of Water Pollution: An Emerging Technology for Resource Conservation and Re-utilization. *Journal of Sustainable Metallurgy* 4: 50-60.
- Merck. (2018). 1.14761.0001 Spectroquant Test Hierro. https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/Iron-Test,MDA_CHEM-114761#anchor_T
- Mijaylova, P., López, S., Cardoso, L., Ramírez, E. (2003). Tecnología para la remoción y recuperación del cromo trivalente en efluentes de curtido de pieles. *Ingeniería Hidráulica en México*, Vol. XVIII, núm. 1, 21-37.
- Mills, K. C., Hayashi, M., Wang, L., Watanabe, T. (2013). The structure and properties of silicate slags. *Treatise on Process Metallurgy*. 1, 149-286.
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. México: Limusa Wiley.
- Moffat, I., Martinova, N., Seidel, C., Thompson, C. (2018). Peer Reviewed: Hexavalent Chromium in drinking water. *Journal AWWA*, E22-E35.
- Mthombeni, N., Mbakop, S., Ray, S. C., Leswif, T., Ochieng, A., Onyango, M. (2018). Highly efficient removal of chromium (VI) through adsorption and reduction: A column dynamic study using magnetized natural zeolite-polypyrrole composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 4008-4017.
- Muthukrishnan, M., Guha, B. (2008). Effect of pH on rejection of Cr (VI) by Nanofiltration. *Desalination*, 219, 171-178.
- Navarro, C., Díaz, M., Villa, M. (2010). Physico-Chemical Characterization of Steel Slag. Study of its Behavior under Simulated Environmental Conditions. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, 5383–5388.
- Nehrenheim, E., Gustafsson, J. (2008). Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments. *Bioresource Technology* 99, 1571-1577.
- NMX. (2014). NMX-AA-044-SCFI-2014, Medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas. *Diario Oficial de la Federación*.
- Ochola, C., Moo-Young, H. (2004). Establishing and elucidating reduction as the removal mechanism of Cr (VI) by reclaimed limestone residual RLR (modified steel Slag). *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, 6161-6165.
- Ortiz, N. (2012). Recuperación y reutilización de cromo de las aguas residuales de curtiembres de San Benito, Bogotá. *Intekhnia*, Vol. 7, No. 2, 143-161.
- Owlad, M., Kheireddine, M., Wan, W. A., Baroutian, S. (2009). Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated water and wastewater: a review. *Water, Air, Soil Pollut* (200), 59-77.
- Panda, H., Tiadi, N., Mohanty, M., Mohanty, C. R. (2017). Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution. *South African Journal of Chemical Engineering* 23, 132-138.
- Park, D., Lim, S., Lee, H., Moon, J. (2008). Mechanism and kinetics of Cr (VI) reduction by waste slag generated from iron making industry. *Hydrometallurgy*, 72-75.
- Pehlivan, E., Altun, T. (2008). Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond Shell. *Journal of Hazardous Materials* 155, 378–384.
- Piatak, N., Parsons M., Seal II R. (2015). Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry* 57, 236-266.
- Piatak, Nadine M. (2018). Environmental Characteristic and utilization potencial of metallurgical slag. *Environmental Geochemistry*, Second Edition, 487-519. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63763-5.00020-3>
- Piatak N., Seal II R., Hope, D., Green, C., Buszka, P. (2019). Geochemical Characterization of Iron and Steel Slag and Its Potential to Remove Phosphate and Neutralize Acid. *Minerals*, 9, 468,
- Petrucci, R., Herring, F., Madura, J., Bissonnette, C. (2011). *Libro Química General*. 10ª edición, Pearson.
- Pradhan, D., Sukla, L., Sawyer, M., Rahman, P. (2017). Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 55, 1-20.

- Proctor, D., Fehling, K. (2000). Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 1576-1582.
- Puertas, F. (1993). Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico. *Materiales de Construcción*, Vol. 43, No. 229.
- Qin, G., McGuire, M.J., Blute, N.K., Seidel, C., Fong, L., (2005). Hexavalent chromium removal by reduction with ferrous sulfate, coagulation, and filtration: a pilot-scale study. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6321–6327.
- Ramakrishnaiah, C. R., Prathima, B. (2012). Hexavalent chromium removal from industrial wastewater by chemical precipitation method. *International Journal of Engineering Research and Applications*. Vol. 2, 599-603.
- Ren, J., Li, N., Zhao, L. (2012). Adsorptive Removal of Cr (VI) from Water by Anion Exchanger Based Nanosized FerricOxyhydroxideHybrid Adsorbent. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 26 (2) 111–118.
- Sahmoune, M., Louhab, K., Boukhiar, A. (2011). Advanced Biosorbents Materials for removal of chromium from water and wastewaters. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. Vol. 30, 284-293.
- Sarfo, P., Das, A., Wyss, G., Young, C. (2017). Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag. *Waste Management* 70, 272-281.
- SCT, 2003. Libro MMP. Método de muestreo y prueba de materiales. Parte 1 Suelos y materiales para terracerías. Título: 06. Granulometría de Materiales Compactables para Terracerías.
- SEGOB, (2006). Secretaria de Gobernación. Diario Oficial de la Federación: AVISO por el que se señalan las opciones de reciclabilidad de las escorias generadas en los procesos de producción del hierro y del acero, así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio. México. http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4916542&fecha=04/07/2006
- SEMAR-CANA. (2006). CVSC-ITN02-2006; Metodología para establecer el plan de manejo de escorias generadas en los procesos de fabricación de hierro, acero y ferroaleaciones. Convenio de concertación SEMARNAT-CANACERO.
- SEMARNAT. (1996). NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997.
- SEMARNAT, (2005). NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de 23 junio de 2006.
- SEMARNAT. (2009). NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Diario Oficial de la Federación el 30 de agosto de 2011.
- SEMARNAT Y IMTA, (2011). Evaluación Técnico-Económica de Tecnologías de Remoción de Cromo para Remediación del Acuífero Cuautitlán-Pachuca. TC-1121.3. Informe Final. México.
- Shackley, S. (2011). X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF). *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*, 1-5.
- Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Niazi, N., Dumat, C., Rashid, M. (2017). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere* 178, 513-533.
- Sharma, R., Khan, R. (2017). Sustainable use of copper slag in self compacting concrete containing supplementary cementitious materials. *Journal of Cleaner Production* 151, 179-192.
- Sharma, S., Adholeya, A. (2011). Detoxification and accumulation of chromium from tannery effluent and spent chrome effluent by *Paecilomyces lilacinus* fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 309-317.
- Sharma, S., Petrushevski, B., Amy, G. (2008). Chromium removal from water: a review. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*.
- Silva, B., Figueiredo, H., Quintelas, C., Neves, I., Tavares, T. (2012). Improved biosorption for Cr (VI) reduction and removal by *Arthrobacter viscosus* using zeolite. *International Biodeterioration & Biodegradation* 74, 116-123-
- Sinha, A., Shinde, O., Sarkar, S. (2017). Reaction mechanism and kinetics for the treatment of hexavalent chromium laden mines wastewater by LD slag and simultaneous volume stabilization of LD slag. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 4388-4396.

- Singh, K. K., Hasan, S. H., Talat, M., Singh, V. K., Gangwar, S. K. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chemical Engineering Journal* 151, 113–121.
- Srivastava, S., Gupta, V., Mohan, D. (1997). Removal of lead and chromium by activated slag a blast furnace waste. *Journal Environmental Engineering* 123 (5), 461-468.
- SSA. (1994). NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación* 22 de noviembre de 2000.
- Tamma, G. G. (2011). Assessment of groundwater contamination from a hazardous dump site in Ranipet, Tamil Nadu, India. *Hydrogeology Journal*, 1587-1598.
- U.S. Geological Survey. (2019). Mineral Commodity Summaries 2019. Obtenido de USGS Science for a changing world: https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019_all.pdf
- Vendruscolo, F., da Rocha Ferreira, G. L., Antoniosi Filho, N. R. (2017). Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms. *International Biodeterioration & Biodegradation* 119, 87-95.
- Wang, George. C. (2016). *The utilization of slag in civil infrastructure construction*. New York: Woodhead Publishing. First Edition. 442 p.
- WHO. (2003). Chromium in Drinking-water. Guidelines for drinking-water quality. Obtenido de World Health Organization, WHO/SDE/WSH/03.04/04: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf
- WHO. (2006). Guías para la calidad del agua potable. Organización Mundial de la Salud, Vol. 1. Tercera Edición.
- Xiao, K., Han, G., Li, J., Dan, Z., Xu, F., Jiang, L., Duan, N. (2016). Evaluation of polyacrylic anion exchange resins on the removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *RSC Advances*, 6, 5233-5239.
- Xue, Y., Hou, H., Zhu, S. (2009). Competitive adsorption of copper (II), cadmium (II), lead (II) and zinc (II) onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials* 162, 391-401.
- Zahid, A. B. (2006). Evaluation of aquifer environment under Hazaribagh leather processing zone of Dhaka city. *Environmental Geology*, 495-504.
- Zealand, N. (2008). *Drinking-water Standards for New Zealand 2005 (Revised 2008)*. Ministry of Health.
- Zhang, Y., Ou, J., Duan, Z., Xing, Z., Wang, Y. (2015). Adsorption of Cr (VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 481, 108-116.
- Zhou, L., Liu, D., Li, S., Yin, X., Zhang, C., Li, X., Zhang, C., Zhang, W., Cao, J., Wang, K., Wang, Z. (2019). Effective removing of hexavalent chromium from wasted water by triboelectric nanogenerator driven self-powered electrochemical system – Why pulsed DC is better than continuous DC? *Nano Energy* 64, 103915.

ANEXOS

ANEXO A

Descripción de las técnicas para determinar el cromo

1. Método Colorimétrico de la difenilcarbazida

Es muy usado para determinar el cromo en aguas naturales o tratadas en un rango de 100 a 1000 µg/L por colorimetría con la difenilcarbazida.

Existe una norma mexicana para establecer una técnica para identificar el cromo en el agua, que es la denominada NMX-AA-044-SCFI-2014 - Análisis de agua – Medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas. El método se basa en una reacción donde el cromo hexavalente reacciona con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para dar un complejo color rojo violeta de composición desconocida que es determinado espectrofotométricamente a una longitud de onda de 540nm y la intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente en la muestra (NMX, 2014).

También puede determinar cromo total, la muestra debe ser sometida a una mezcla de ácido sulfúrico-nítrico y luego a oxidación con permanganato de potasio, previo a la reacción con la difenilcarbazida. El equipo que se requiere para este método es un Espectrofotómetro con una trayectoria de luz de 1 cm o más (APHA, 2012).

2. Cromatografía de iones con detección fotométrica

Es útil para determinar el cromo hexavalente disuelto en agua de consumo humano, naturales (subterráneas y superficiales), así como residuales.

La muestra acuosa se filtra y el filtrado se ajusta a un pH de 9 a 9.5 con una solución concentrada. Este ajuste del pH reduce la solubilidad del cromo trivalente y preserva el estado de oxidación del cromo hexavalente. La muestra se introduce en el cromatógrafo de iones y una columna protectora elimina sustancias orgánicas de la muestra antes de que

chromo hexavalente, como CrO_4^{2-} , se separe en una columna de intercambio aniónico de alta capacidad. Posterior a la separación el Cr (VI) reacciona con difenilcarbazida y se sigue con la detección del complejo coloreado a 530nm. El equipo que se requiere es un cromatógrafo de iones (EPA, 1994) (APHA, 2012).

3. Espectrometría de absorción atómica (EAA)

En la espectrometría de absorción atómica de llama, una muestra se aspira a una llama y se atomiza. Un haz de luz se dirige a través de la llama, hacia un monocromador y hacia un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama. Cada metal tiene su característica de longitud de onda de absorción, se utiliza una lámpara de fuente compuesta de ese elemento; esto hace que el método esté relativamente libre de interferencias espectrales o de radiación (APHA, 2012).

La concentración del analito es determinada por la cantidad de radiación absorbida, la cantidad de energía a una longitud de onda característica absorbida en la flama es proporcional a la concentración del elemento. La mayoría de interferencias son químicas debido a la falta de adsorción por átomos en combinaciones moleculares en la flama. Otra interferencia es por la dispersión de luz causado por las partículas sólidas en la flama (APHA, 2012). El rango de concentración óptima: 0.5-10 mg/L usando una longitud de onda de 357nm, tiene una sensibilidad de 0.25 mg/L y su límite de detección es de 0.05 mg/L (EPA, 1983).

4. Método espectrométrico de absorción atómica (EAA) electrotérmica

Se basa en el mismo principio que la atomización por llama directa, pero un atomizador calentado eléctricamente o un horno de grafito reemplaza el estándar cabeza del quemado, requiere un volumen pequeño de muestra y es aplicable para determinar bajos niveles de cromo total (<50 $\mu\text{g/L}$) en agua de consumo y aguas residuales (APHA, 2012).

Las determinaciones se hacen calentando la muestra en tres etapas. Primero, una corriente baja calienta el tubo para secar la muestra. La segunda etapa o carbonización, destruye la materia orgánica y volatiliza otros componentes de la matriz a una temperatura intermedia.

Finalmente, una corriente alta calienta el tubo a la incandescencia y, en una atmósfera inerte, atomiza el elemento que se está determinando (APHA, 2012).

5. Método de plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

Es una técnica de análisis inorgánico para la determinación y cuantificación de la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Es apropiado para medir concentraciones a niveles de ppm y ppb (APHA, 2012).

Una fuente de ICP consiste en un flujo de gas argón ionizado por un campo de radiofrecuencia aplicado que normalmente oscila a 27.1 MHz. Este campo está acoplado de manera inductiva al gas ionizado por una bobina enfriada por agua que rodea una "antorcha" de cuarzo que soporta y confina el plasma. Se genera una muestra de aerosol en un nebulizador y una cámara de pulverización apropiados y se lleva al plasma a través de un tubo inyector ubicado dentro de la antorcha. La muestra de aerosol se inyecta directamente en el ICP, sometiendo los átomos constituyentes a temperaturas de aproximadamente 6000 a 8000 °K. La alta temperatura del plasma excita la emisión atómica de manera eficiente. La ionización de un alto porcentaje de átomos produce espectros de emisión iónica (APHA, 2012).

ANEXO B

CALIDAD DEL AGUA DEL POZO CROMATOS 1

(mg/L a menos que se indiquen otras unidades)

Parámetro	Cromatos 1	Límite Máximo Permissible
Color verdadero (Upt-Co)	150	20
Olor (No Umbral)	8	Agradable
Sabor (NO Umbral)	8	Agradable
Turbiedad (UTN)	0.39	5
Aluminio	0.0858	0.2
Arsénico	ND	0.025
Bario	0.0731	0.70
Cadmio	ND	0.005
Cianuros (como CN ⁻)	ND	0.07
Cloro residual libre	ND	0.2 – 1.5
Cloruros (como Cl ⁻)	75.5	250
Cobre	0.0281	2.0
Cromo Total	21.81	0.05
Dureza total (como CaCO ₃)	319.6	500
Fenoles	ND	0.3
Fierro	0.2115	0.3
Fluoruros (como F ⁻)	0.112	1.5
Benceno en µg/L	ND	10
Etilbenceno en µg/L	0.11	300
Tolueno en µg/L	4.38	700
Xileno en µg/L	ND	500
Manganeso	0.2666	0.15
Mercurio	ND	0.001
Nitratos	5.1261	10
Nitritos	0.0402	1.0
Nitrógeno amoniacal	0.2492	0.5
pH	6.21	6.5 – 8.5
Plomo	ND	0.01
Sodio	142.3	200
Sólidos disueltos totales	872	1000
Sulfatos (como SO ₄ ⁻)	324.86	400
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	0.535	0.50
Trihalometanos totales	0.00273	0.20
Zinc	0.1133	5.0
Coliformes fecales (NMP)	Ausencia	Ausencia
Coliformes totales (NMP)	Ausencia	Ausencia

OTROS PARAMETROS		
Temperatura	22	NA
Bioxido de carbono libre	240	NA
Boro	1.525	NA
Calcio	43.37	NA
Carbono orgánico total	2.05	NA
Cromo hexavalente	18.653	NA
Estroncio	0.469	NA
Fierro (soluble)	0.1711	NA
Magnesio	28.79	NA
Manganeso (soluble)	0.2212	NA
Potasio	14.48	NA
Sólidos suspendidos totales	ND	NA
Alcalinidad total (CaCO ₃)	202	NA
Bicarbonatos (CaCO ₃)	202	NA
Carbonatos (CaCO ₃)	ND	NA
Hidroxilos (CaCO ₃)	ND	NA
Fosfatos totales	0.22	NA
Clorito	ND	NA
Clorato	8.957	NA
Bromuro	1.915	NA
Bromato	ND	NA
Bacterias mesofílicas aerobias (UFC/mL)	6800	NA

ND: No Detectado NA: No Aplica

Fuente: SEMARNAT Y IMTA, 2011.

ANEXO C

Caracterización de las escorias

1 Análisis de Fluorescencia de rayos X (FRX)

El análisis FRX se utiliza para determinar la composición química general de materiales sólidos; con esta técnica, las muestras se irradian con fotones de alta energía de un tubo de rayos X. El haz de rayos X primario excita los electrones en la muestra, lo que hace que emita rayos X secundarios, es decir, que emiten fluorescencia durante el retorno de los electrones a sus órbitas. Los rayos X emitidos se producen en energías específicas de los elementos de la muestra, que aparecen como picos en un espectro de energía dado. La altura o intensidad de un pico dado refleja, en parte, la concentración de ese elemento en la muestra, y puede convertirse en unidades de concentración, generalmente en comparación con una línea de regresión basada en estándares bien caracterizados después de la detección (Shackley, 2011).

Este estudio sirve para identificar los elementos presentes en las escorias, y por convención se reportan como óxidos de esos elementos. Son de interés particular el contenido de óxidos de hierro para estimar el potencial de reducción del cromo hexavalente y óxidos de calcio para la precipitación del cromo trivalente en su forma de hidróxido de cromo (III).

2 Análisis de Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva para caracterizar materiales sólidos. Proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones de cristal (textura) y otros parámetros estructurales, como el tamaño de grano promedio, la cristalinidad, la deformación y los defectos de los cristales. Los picos de difracción de rayos X se producen por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersos en ángulos específicos de cada conjunto de planos de celosía en una muestra. Las intensidades de los picos están determinadas por la distribución de los átomos dentro de la red. En consecuencia, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de los arreglos atómicos periódicos en un determinado material. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos

catódicos, filtrados para producir radiación monocromática dirigidos hacia la muestra (Bunaciu *et al.*, 2015).

Esta técnica permitirá determinar las fases cristalinas o mineralógicas presentes en las escorias que se utilizarán en este estudio. Es importante saber el tipo y contenido de minerales de hierro de las escorias que se va a utilizar, para determinar el tipo de proceso (reducción y precipitación o adsorción) que pueden presentar; por ejemplo, Han *et al.* (2016), con el análisis de difracción de rayos x de una escoria de acero determinaron que el hierro en la escoria estaba predominantemente presente como $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaFe_2O_4 , Fe_3O_4 y FeO ; en este caso, la presencia de FeO y Fe_3O_4 fue importante para determinar que el mecanismo de eliminación de Cr^{6+} fue reducción, porque el Fe^{2+} liberado contribuyó a la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} , y posteriormente se precipitó como hidróxido de cromo debido que la escoria contenía compuestos de calcio y magnesio que liberaron OH^- , lo que resultó un aumento del pH de la solución y la formación de hidróxidos. Además, Ochola *et al.* (2004) comentan que una caracterización fisicoquímica de una escoria de acero demostró que está compuesta de varios minerales, algunos de los cuales pueden reducirse y otros adsorber Cr^{6+} .

ANEXO D

Diseño de Experimentos

Existen muchos tipos de diseños experimentales para estudiar distintos problemas o situaciones que ocurren en la práctica. Por eso, es necesario saber cómo elegir el más adecuado para una situación dada, y es preciso conocer los cinco aspectos que más influyen en la selección de un diseño experimental, son: 1. El objetivo del experimento, 2. El número de factores a estudiar, 3. El número de niveles en cada factor, 4. Los efectos que interesan investigar (relación factores-respuesta) y 5. El costo, tiempo y precisión deseada del experimento (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

También es importante entender que en todo proceso intervienen distintos tipos de variables o factores, por lo cual se mencionan y se describen a continuación:

- Variable de respuesta: con esta(s) variable(s) se conoce el efecto o los resultados de cada prueba experimental que mide el desempeño de un proceso.
- Factores controlables: Son variables de proceso y/o características de los materiales y los métodos experimentales que se pueden fijar en un nivel dado.
- Factores estudiados: Son las variables que se investigan en el experimento para observar cómo afectan o influyen en la variable de respuesta.
- Factores no controlables: Son variables que no se pueden controlar durante el experimento o la operación normal del proceso.
- Niveles: valores que se asignan a cada factor estudiado, pueden ser nivel bajo (-1), nivel alto (+1) y el punto central (0).
- Superficie de respuesta: Es la superficie que resulta de representar gráficamente el modelo ajustado, y describe el comportamiento de la respuesta promedio en cada punto de la región experimental (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Los diseños para la optimización se dividen en diseños de primer y segundo orden. El diseño de primer orden sirve para ajustar modelos en los que sólo son importantes los efectos

principales y no existen efectos de interacción. Los diseños de segundo orden permiten estudiar efectos lineales, de interacción y efectos cuadráticos o de curvatura pura; estos diseños se emplean cuando se quiere explorar una región que se espera sea más compleja o cuando se cree que el punto óptimo ya se encuentra dentro de la región experimental (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Diseño de composición central o central compuesto

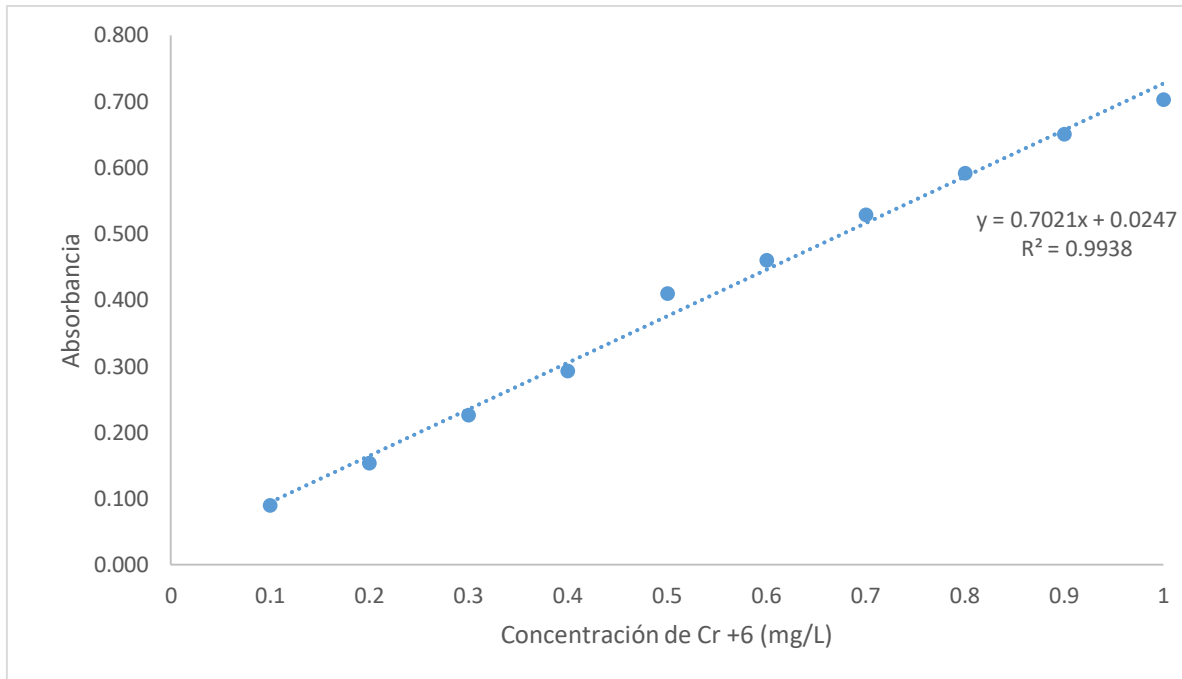
Este diseño de superficie de respuesta es el más utilizado en la etapa de búsqueda de segundo orden debido a su gran flexibilidad: se puede construir a partir de un diseño factorial completo 2^k o fraccionado 2^{k-p} agregando puntos sobre los ejes y al centro del diseño (Gutiérrez y De la Vara, 2008).

El diseño central compuesto se compone de tres tipos de puntos: 1.- Una réplica de un diseño factorial en dos niveles, completo o fraccionado. A esta parte se le llama porción factorial. 2.- n_c puntos o repeticiones al centro del diseño. 3.- Dos puntos sobre cada eje a una distancia α del origen, estos puntos se llaman porción axial. Hay dos parámetros en el diseño que deben especificarse: la distancia (α) de las corridas axiales al centro del diseño y el número de puntos centrales n_0 (Montgomery, 2004; Gutiérrez y De la Vara, 2008).

Las características del diseño son: (1) requieren un número de experimento de acuerdo con $N = 2^k + 2k + n_c$, donde k es el número de factor y (n_c) es el número de réplica del punto central; (2) los valores n_c dependen del número de variables y pueden calcularse con $\alpha = 2^{(k-p)/4}$. Para dos, tres y cuatro variables, son, respectivamente, 1.41, 1.68 y 2.00; (3) todos los factores se estudian en cinco niveles ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$) (Bezerra *et al.*, 2008).

ANEXO E

CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE



ANEXO F

TABLA 1F. RESULTADOS DE HIERRO TOTAL LIXIVIADO CON ESCORIAS DE COBRE DE MALLA 200 A DIFERENTES pH INICIALES EN 60 MINUTOS

Dosis de escorias de cobre de 1g/L (malla 200)					
TIEMPO (min)	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
10	5.49	4.10	3.54	3.22	2.11
20	5.23	4.60	3.13	3.41	2.03
30	4.96	3.78	3.35	2.67	1.53
40	5.96	4.33	3.61	3.40	1.70
50	4.54	4.39	3.84	3.11	1.72
60	6.21	5.07	3.69	3.18	1.93

TABLA 2.F. RESULTADOS DE HIERRO TOTAL LIXIVIADO CON ESCORIAS DE COBRE DE MALLA 60 A DIFERENTES pH INICIALES EN 60 MINUTOS

Dosis de escorias de cobre a 1g/L (malla 60)					
TIEMPO (min)	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
10	2.17	0.51	0.28	0.31	0.28
20	3.34	0.64	0.2	0.30	0.29
30	4.39	0.80	0.2	0.24	0.25
40	4.45	1.03	0.25	0.26	0.22
50	5.32	1.29	0.21	0.25	0.21
60	5.18	1.53	0.19	0.20	0.25

ANEXO G

TABLA 1.G. DOSIS DE ESCORIA DE ACERO DE MALLA 200 EN DIFERENTES pH INICIALES PARA ELEVAR EL pH

Dosis (g/L)	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
0	2	3	4	5	6
1	2.22	4.60	6.38	7.00	7.60
2	2.74	5.59	8.37	8.86	8.70
3	3.91	6.05	8.92	8.95	8.70
4	4.30	6.23	9.00	9.02	9.46
5	4.37	6.81	9.07	9.11	9.22
6	4.16	8.25	8.88	8.85	9.14
7	4.77	8.69	9.23	9.13	8.88

TABLA 2.G. DOSIS DE ESCORIA DE ACERO DE MALLA 200 EN pH INICIAL 2 PARA ELEVAR EL pH

Dosis (g/L)	pH 2
0	2
1	2.22
2	2.74
3	3.91
4	4.30
5	4.37
6	4.16
7	4.77
8	6.01
9	6.13
10	6.16
11	6.20
12	6.21
13	6.24
14	6.21
20	6.30
25	6.34
30	6.67



ANEXO H

TABLA 1.H. CINÉTICA DE REDUCCIÓN CON ESCORIA DE COBRE

Tiempo (min)	CONCENTRACIÓN DE Cr ⁶⁺ en mg/L				
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
0	25	25	25	25	25
5	22.18	24.01	24.28	23.73	23.96
10	21.65	22.77	23.31	23.39	23.27
15	17.48	22.33	22.94	22.94	22.75
20	10.62	21.85	23.14	22.28	22.70
25	10.26	21.52	22.44	21.92	22.73
30	7.39	20.87	22.21	21.94	22.86
35	5.93	20.71	22.45	21.88	22.28
40	4.64	20.86	22.31	21.78	22.20
45	3.61	20.75	22.15	21.83	22.21
50	2.64	20.62	21.76	21.89	22.31
55	1.50	20.38	21.79	21.96	22.16
60	0.86	20.28	21.57	21.64	21.76
90	0.36	19.94	21.65	21.66	21.69
120	0.30	19.86	21.69	21.79	21.81
180	0.30	19.37	21.38	21.76	21.82
240	0.29	18.09	21.21	21.65	21.73
300	0.28	19.02	21.31	21.72	21.76
360	0.27	17.63	21.47	21.78	21.64
720	0.27	18.03	21.29	21.64	21.94
1440	0.27	15.62	21.13	21.66	21.79



ANEXO I

TABLA 1.I. CINÉTICA DE PRECIPITACIÓN CON ESCORIA DE ACERO

Tiempo (min)	CONCENTRACIÓN DE Cr ⁶⁺ en mg/L				
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6
0	0.27	15.62	21.13	21.66	21.79
10	0.27	15.53	21.1	21.59	21.64
20	0.26	15.44	21.1	21.5	21.57
30	0.24	15.32	21.07	21.46	21.48
40	0.23	15.3	21.02	21.33	21.3
50	0.22	15.28	20.98	21.15	21.12
60	0.19	15.29	20.98	20.91	20.82
120	0.19	15.24	20.86	20.8	20.71
180	0.19	15.21	20.7	20.62	20.48
360	0.18	15.19	20.63	20.5	20.45
720	0.19	15.19	20.52	20.34	20.29
1440	0.17	15.17	20.47	20.25	20.15



ANEXO J

TABLA 1.J. REMOCIÓN DE CROMO CON ESCORIAS DE COBRE Y ACERO CON DIFERENTES pH

Concentración Cr (VI) (mg/L)	pH inicial	pH final	Fe (mg/L)	Reducción Cr (VI) (mg/L)	Final Cr (VI) (mg/L)	% Eliminación
2	2.06	2.39	5.53	0.07	0.01	99.50
25	2.05	2.41	6.01	2.93	0.66	97.37
2	3.07	4.51	0.67	1.40	0.74	62.99
25	3.07	4.35	2.84	17.60	14.06	43.76
2	4.06	7.22	0.13	1.90	1.72	14.19
25	4.04	6.14	1.64	22.80	20.80	16.8
2	5.13	8.09	0.12	1.90	1.75	12.5
25	5.13	6.33	2.91	23.29	21.20	15.2
2	6.03	8.70	0.18	1.96	1.78	11.0
25	6.01	6.43	2.88	23.80	21.50	14.0

ANEXO K

Pruebas óptimas de reducción de Cr⁶⁺ con escorias de cobre

TABLA 1.K. ANOVA PARA EL PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE CON AGUA SINTÉTICA

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Concentración inicial Cr	298.792	1	298.792	14.27	0.0013
B:Tamaño de escoria Cu	2761.55	1	2761.55	131.86	0.0000
C:Dosis escoria Cu	1304.65	1	1304.65	62.29	0.0000
AA	4.01019	1	4.01019	0.19	0.6666
AB	420.25	1	420.25	20.07	0.0003
AC	23.5225	1	23.5225	1.12	0.3025
BB	887.967	1	887.967	42.40	0.0000
BC	504.003	1	504.003	24.06	0.0001
CC	523.999	1	523.999	25.02	0.0001
Error total	397.932	19	20.9438		
Total (corr.)	7118.78	33			

R-cuadrada = 94.41 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 90.29 por ciento

TABLA 2.K. ANOVA PARA EL PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN AGUA REAL

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Concentraci3n inicial Cr	73.6091	1	73.6091	5.71	0.0274
B:Tamaño de escoria Cu	2735.87	1	2735.87	212.13	0.0000
C:Dosis escoria Cu	1562.87	1	1562.87	121.18	0.0000
AA	5.0789	1	5.0789	0.39	0.5378
AB	464.446	1	464.446	36.01	0.0000
AC	120.637	1	120.637	9.35	0.0065
BB	930.451	1	930.451	72.15	0.0000
BC	840.681	1	840.681	65.19	0.0000
CC	400.157	1	400.157	31.03	0.0000
bloques	173.595	5	34.719	2.69	0.0530
Error total	245.04	19	12.8968		
Total (corr.)	7378.41	33			

R-cuadrada = 96.68 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 94.23 por ciento

ANEXO L

Pruebas de precipitación de Cr^{3+} con escorias de acero en agua real

TABLA 1.L PRUEBAS CON DIFERENTES TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE LA ESCORIA DE ACERO PARA EL INCREMENTO DE pH

Dosis Escoria Acero (g/L)	TAMAÑO DE ESCORIA DE ACERO		
	Malla 60 0.25 mm	Malla 140 0.105 mm	Malla 325 0.048 mm
0	2.22	2.22	2.22
30	2.70	4.20	4.26
35	3.28	4.58	4.61
40	3.89	5.63	5.86
45	4.16	5.72	5.99
50	4.33	5.81	6.06
55	4.30	5.84	6.09
60	4.59	6.14	6.31

TABLA 2.L PRUEBA CON ESCORIA DE ACERO DE TAMAÑO 0.048 MM (MALLA 325) PARA EL INCREMENTO DE pH

Dosis Escoria Acero (g/L)	Malla 325 0.048 mm
0	2.23
50	5.99
60	6.25
70	6.32
80	6.44
90	6.48
100	6.53
110	6.59
120	6.64
130	7.66




TABLA 3.L PRUEBAS CON AUMENTO DE VELOCIDAD DE AGITACIÓN CON LA ESCORIA DE ACERO DE TAMAÑO 0.048 MM

Dosis Escoria Acero (g/L)	VELOCIDAD DE AGITACIÓN	
	150 rpm	250 rpm
0	2.23	2.23
50	5.99	6.17
60	6.25	6.35
70	6.32	6.51
80	6.44	6.8
90	6.48	7.39
100	6.53	7.94
110	6.59	-
120	6.64	-
130	7.66	-



TABLA 4.L PRUEBAS DE DOSIFICACIÓN DE LA ESCORIA DE ACERO SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE CROMO Y HIERRO EN LA SOLUCIÓN REDUCIDA

Exp.	Dosis Escoria Acero (g/L)	Cr (VI) (mg/L) TOTAL	Cromo TOTAL (mg/L)	Cromo DISUELTO (mg/L)	Cromo SUSPENDIDO (mg/L)	Fe TOTAL (mg/L)	Fe disuelto (mg/L)	Fe suspendido (mg/L)	pH final
0	0	0.034	2.5	2.3	0.20	4.73	4.05	0.68	2.3
1	10	0.007	0.09	0.04	0.05	4.38	3.87	0.51	6.06
2	20	0.013	0.07	0.03	0.04	4.30	3.92	0.38	6.22
3	30	0.015	0.08	0.04	0.04	4.19	3.93	0.26	6.36
4	40	0.012	0.07	0.04	0.03	4.11	4.07	0.04	6.55
5	50	0.016	0.06	0.03	0.03	1.43	0.53	0.90	6.95
6	60	0.008	0.07	0.04	0.03	0.94	0.36	0.58	7.15
7	70	0.012	0.07	0.04	0.03	0.71	0.24	0.47	7.83
8	80	0.020	0.06	0.03	0.03	0.64	0.16	0.48	7.85
9	90	0.013	0.06	0.03	0.03	0.62	0.14	0.48	7.87
10	100	0.011	0.07	0.03	0.04	0.70	0.17	0.53	8.14

ANEXO M

Pruebas de ciclos de reúso de las escorias de cobre y acero en la remoción de Cr⁶⁺

TABLA 1.M PRUEBAS DE REUSO DE LA ESCORIA DE COBRE EN LA REDUCCIÓN

Exp.	Dosis Escoria cobre (g/L)	Cr (VI) (mg/L) TOTAL	Cr (VI) DISUELTO (mg/L)	% Reducción Cr (VI) total
1	16.70	0.083	0.050	99.48
2	16.31	0.107	0.072	99.33
3	16.16	0.158	0.124	99.01
4	15.96	1.048	0.933	93.45
5	15.70	1.538	1.382	90.38
6	15.55	2.295	2.055	85.65
7	15.38	4.960	3.89	68.98
8	15.16	5.805	5.60	63.69
9	14.92	7.847	7.15	50.93
10	14.72	8.197	8.12	48.74

TABLA 2.M PRUEBAS DE REUSO DE LA ESCORIA DE ACERO EN LA PRECIPITACIÓN

Exp.	Dosis Escoria acero (g/L)	Cr Total DISUELTO (mg/L)	Fe DISUELTO (mg/L)	pH final	% Remoción Cr Total
1	70.01	0.04	0.15	7.46	99.86
2	67.71	0.04	3.56	6.02	99.86
3	62.93	0.10	4.66	5.69	99.64