

24

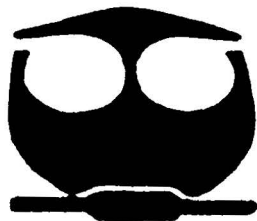


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**CARACTERIZACION Y TRATAMIENTO DE UN
RESIDUO TOXICO PROVENIENTE DE LA
OBTENCION DE CROMATOS. RECUPERACION DE
CROMO HEXAVALENTE**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICA DE ALIMENTOS
P R E S E N T A :
AIDA ARACELI /GONZALEZ MELLADO



MEXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Paginación

Discontinua

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE

M en C. Margarita Gutierrez Ruiz

VOCAL

I.Q. Federico Galdeano Bienzobas

SECRETARIO

M. en C. Luis Gerardo Martínez Jardines

1ER SUPLENTE

Dr. José Luz González Chavez

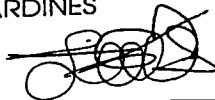
2DO SUPLENTE

M en C. Leticia Gil Vieyra

UNAM
Instituto de Geografía
Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del
Ambiente

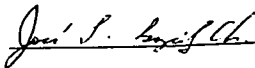
ASESOR:

LUIS GERARDO MARTÍNEZ JARDINES



SUPERVISOR TÉCNICO:

JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ



SUSTENTANTE:

AÍDA ARACELI GONZÁLEZ MELLADO



DEDICATORIA

A Reynaldo y Esthela porque tengo la certeza de contar con su apoyo incondicional.

A Eduardo y Lola ustedes han sido mi mayor motivación.

Los quiero mucho.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a la UNAM la casa de estudios en la cual me desarrollé tanto profesional como personalmente.

Al Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía. Por albergarme durante el desarrollo del presente trabajo, así como por el apoyo económico que me otorgó.

A la Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit por la ayuda económica brindada para la realización del proyecto.

A la M. En C. Margarita Gutiérrez Ruíz por permitirme formar parte del proyecto GTZ-Residuos peligrosos UNAM.

Al Ing. Miguel Angel Ramírez Peralta y al personal de Perry Ingenieros.

A la M. En C. Margarita Gutiérrez Ruíz, por compartir sus conocimientos científicos para el enriquecimiento de la presente tesis. Pues sin su asesoría técnica no hubiera sido posible. Así como por haber despertado en mí el interés y el compromiso por la investigación.

A mi asesor M. en C. Gerardo Martínez Jardines por su apoyo técnico y científico para la realización de este trabajo. Por que siempre tuviste tiempo para mí.

Al Dr. José Luz González Chávez, por la gran ayuda en la interpretación de resultados y corrección de este trabajo.

A la pasante de M en C. Pilar Fernández Lomelín, por su valioso tiempo invertido durante la realización de la tesis, pues sin ti muchos resultados no hubieran podido ser obtenidos.

A la Dra. Silke Cram y a todos y cada uno de los miembros del LAFQA por su apoyo y amistad.

Al Dr. Bertram Nagel por sus valiosos consejos tanto académicos como personales.

A la Dra. Amelia Farrés por ir más allá de lo que la mayoría de los profesores, porque hacen falta más investigadores como usted en el país.

A todos y cada uno de mis amigos que siempre estuvieron al tanto del seguimiento de mi trabajo con el interés de verlo finalizado.

RESUMEN

Hoy en día una compañía productora de cromatos mantiene almacenados en dos celdas 13,000 toneladas de residuo rico en cromo y aluminio y más de 300,000 toneladas de otro residuo salino. Actualmente se están llevando a cabo acciones tendientes a dar tratamiento a dichos residuos para disminuir su peligrosidad y lograr su aprovechamiento a través de su reciclamiento y estabilización (García, 1999).

Una de las mayores inquietudes es mitigar los efectos que este residuo pudiera ocasionar al medio ambiente, por contener altas concentraciones de cromo hexavalente que es tóxico.

Existen algunas propuestas para la adecuada disposición de este residuo: una de ellas es el confinamiento y la otra consiste en el desarrollo de un tratamiento físico y químico que reduzca la cantidad de cromo hexavalente que presenta el residuo hasta un valor menor de 5.0mg/L en el lixiviado (Friberg, 1990).

Como la cantidad de cromo hexavalente en el residuo rico en cromo y aluminio es considerablemente grande es preferible proponer un método de recuperación de cromo a partir de este residuo para su posterior uso y comercialización, de esta manera se obtiene un residuo con un nivel bajo de toxicidad.

Con base en lo anterior, en el presente documento se explican las etapas de caracterización del residuo rico en cromo y aluminio, una vez que se conoció la composición del mismo fue posible proponer métodos para su tratamiento: extracciones secuenciales, recirculación de extracto y extracciones mixtas,

utilizando tres tipos de extractantes: extractante con pH ácido (solución de H_2SO_4 1M), extractante con pH neutro (agua desionizada), extractante con pH básico (NaOH 1M).

La evaluación para seleccionar el método adecuado para la recuperación del cromo hexavalente consistió en caracterizar el producto obtenido de las extracciones así como el sub-residuo sólido obtenido después de extraer el cromo hexavalente del residuo.

Los criterios considerados de importancia fueron: la pureza del producto obtenido, la factibilidad de integración del producto en algún proceso de la compañía, la factibilidad de escalamiento del proceso, el costo del proceso, y obtener un producto que pudiera ser comercializado.

Se encontró que el método estudiado que presentó mejores rendimientos de extracción de cromo hexavalente es la extracción secuencial con extractante de pH neutro (agua), en tres etapas, pues el producto obtenido posee una alta pureza, es un método barato, el equipo y las materias primas requeridas para el proceso de recuperación de cromo hexavalente son de fácil acceso.

Por último se recomienda en estudios posteriores evaluar experimentalmente la factibilidad del desempeño de un nuevo método en el cual se combinen la extracción secuencial y la recirculación del residuo con extractante neutro, comparando las ventajas y desventajas de este método con el método de extracción secuencial propuesto en este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|----------------------|
| RESUMEN | i |
| INDICE GENERAL | iii |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1. MARCO TEÓRICO | 5 |
| 1.1 Antecedentes | 5 |
| 1.1.1 El sector industrial y la generación de residuos en México Condicionantes Institucionales | 5 5 |
| 1.1.2 Repercusiones ambientales de los residuos industriales | 6 |
| 1.1.3. Impacto de residuos tóxicos depositados en suelos sobre los recursos hídricos | 7 |
| 1.1.4 Propiedades físicas y químicas del cromo | 8 |
| 1.1.5 Problemas ambientales generados por el cromo hexavalente | 10 |
| 1.1.5.1 Efectos del cromo en suelos y plantas | 10 |
| 1.1.5.2 Efectos del cromo en humanos | 11 |
| 1.1.5.3. Cadena alimentaria | 13 |
| 1.1.6 Legislación | 13 |
| 1.1.6.1 Disposiciones de la LEEPA en materia de residuos peligrosos | 14 |
| 1.1.7 Origen del residuo (proceso de obtención de cromato de sodio) | 15 |
| 1.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 19 |
| 1.2.1. Reactivos y equipo empleado | 19 |
| 1.2.2. Preparación de soluciones empleadas | 20 |
| 1.2.3. Muestreo del residuo | 20 |
| 1.2.4. Acondicionamiento de la muestra para su análisis | 21 |

| | |
|---|-----------|
| 1.2.5. Caracterización de la muestra para su análisis | 21 |
| 1.2.6. Efecto de la calcinación del residuo sobre la cantidad de Cr(VI) | 24 |
| 1.2.7. Elección de la solución extractante | 24 |
| 1.2.8. Optimización de la relación óptima agua:residuo | 25 |
| 1.2.9. Optimización del tiempo óptimo de extracción de Cr(VI) | 25 |
| 1.2.10. Extracción secuencial del Cr(VI) del residuo | 26 |
| 1.2.11. Recirculación del extracto a partir de diferentes lotes de residuo | 26 |
| 1.2.12. Extracciones mixtas | 27 |
| 1.2.13. Evaluación y rendimiento de los métodos | 28 |
| 1.2.13.1 Caracterización de los productos obtenidos de los diversos tratamientos | 28 |
| 1.2.14. Toxicidad del residuo final obtenido de diversos tratamientos del residuo | 29 |
| 1.2.15. Evaluación de la factibilidad de escalamiento de los procesos a nivel piloto | 29 |
| 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 31 |
| 2.1. Caracterización del residuo | 31 |
| 2.1.1 Análisis cualitativo | 31 |
| 2.1.2. Análisis cuantitativo | 33 |
| 2.2. Efecto de la calcinación del residuo en la eficiencia de la extracción | 35 |
| 2.3 Elección de solución extractante | 36 |
| 2.4. Optimización de la relación agua:residuo | 37 |
| 2.5. Optimización del tiempo de extracción de Cr(VI) | 38 |
| 2.6. Extracción secuencial de Cr(VI) del residuo | 39 |
| 2.7. Recirculación del extracto en diferentes lotes de residuo | 42 |
| 2.8. Extracciones mixtas | 46 |
| 2.9. Evaluación y rendimiento de los métodos | 48 |
| 2.9.1. Caracterización de los productos obtenidos de los diversos tratamientos | 48 |
| 2.9.1.1. Análisis cualitativo | 48 |
| 2.9.1.2. Análisis cuantitativo | 50 |
| 2.10. Caracterización del residuo final obtenido de diversos tratamientos del residuo | 52 |
| 2.10.1. Análisis cualitativo | 52 |
| 2.10.2 Análisis cuantitativo | 53 |
| 2.11 Toxicidad del residuo final | 54 |

| | |
|---|-----------|
| 2.12. Evaluación de la factibilidad de escalamiento de los procesos a nivel piloto | 58 |
| 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 63 |
| REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA | 66 |
| APENDICES | 69 |

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de grandes sociedades industrializadas en los últimos años mejorado el nivel y la calidad de vida, sin embargo, como la mayoría de los procesos industriales son abiertos en material, generan una gran cantidad de desechos, algunos de los cuales son considerados por la legislación mexicana como peligrosos. Estos residuos cuando se encuentran en ambientes vulnerables, pueden producir efectos dañinos a la biota, incluyendo al hombre (Katz, 1994).

Para reducir el riesgo asociado al manejo y disposición de los residuos, es necesario desarrollar métodos amigables con el ambiente para reducir su peligrosidad, la cual es función de tres factores (Gutiérrez, 1996):

- Naturaleza química (composición y reactividad)
- Cantidad
- Naturaleza física (disponibilidad física)

Si un residuo es reactivo bajo condiciones ambientales o contiene elementos potencialmente tóxicos (EPT), es necesario transformarlo a otras especies químicas que sean inertes y/o los EPT no estén disponibles, ya sea porque son insolubles o porque no pueden dispersarse como partículas sólidas por aire o por agua (idem)

En el caso de los residuos que generan las industrias productoras de cromatos, sus residuos son peligrosos porque son reactivos (oxidantes) y porque contienen cromo, que aunque es un elemento esencial para los mamíferos puede causar daños en dosis elevadas.

Desde hace más de dos décadas en el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, del Instituto de Geografía UNAM se estudian estos residuos para lograr el reuso de los elementos que contienen, especialmente cromo y la estabilización termodinámica de los sólidos que no puedan ser revalorizados, mediante la formación de minerales estables. Los residuos son de dos tipos, uno formado por minerales no oxidados durante el proceso, reactivos y Cr (VI), y el otro de aspecto salino, contiene alumbre y Cr (VI); ya que hasta ahora no existen métodos de bajo costo, que sean ambientalmente aceptables ¹

Este proyecto es parte del programa integral de manejo de residuos ricos en Cr (VI) y tiene como objetivo estudiar las condiciones de recuperación de este elemento de aproximadamente 13,000 toneladas de residuos salinos que se hayan depositadas a "cielo abierto", en uno de los dos sitios que existen en la República Mexicana, en los cuales funcionaron plantas productoras de cromatos (García, 1999, González, 1990).

¹ Los residuos se confinan en las minas de cromita o en confinamientos tradicionales.

El objetivo general de esta tesis es caracterizar el residuo salino y establecer las condiciones óptimas de extracción del Cr (VI) bajo condiciones que no impacten al ambiente y cuyo costo económico no impida su aplicación.

Específicamente se los objetivos de este trabajo fueron:

- Caracterizar el residuo empleando las siguientes metodologías analíticas:
a) difracción de rayos X, b) fluorescencia de rayos X, c) polarografía diferencial de pulsos, d) espectrofotometría de absorción atómica y e) espectrofotometría de infrarrojo cercano.
- Evaluar el efecto de la temperatura, tipo de extractante, relación sólido:extractante, el pH, tiempo de agitación, en la eficiencia de la extracción.
- Analizar la posibilidad de realizar extracciones sucesivas y recircular el extracto.
- Caracterizar los productos obtenidos del proceso de recuperación del cromo.
- Evaluar el método de extracción a nivel laboratorio en un reactor de 1 L

INTRODUCCIÓN

Los resultados de este estudio servirán de base para lograr la recuperación del cromo y/o aluminio antes de estabilizar los residuos con el proceso de estabilización termodinámico desarrollado por LAFQA-Perry Ingenieros-Procesos; el cual logra reducir las concentraciones disponibles de Cr (VI) de aproximadamente 30 000 mg/L a 5 mg/L, concentración límite permitida por las normas oficiales mexicanas NOM-052-ECOL/93 y NOM-053-ECOL/93).

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Antecedentes

1.1.1. El sector industrial y la generación de residuos en México

Condicionantes institucionales

La capacidad de manejo adecuado de los residuos peligrosos en México es sumamente limitada; de hecho, sólo una muy pequeña proporción del total generado es transportada, reciclada, destruida o confinada en condiciones técnica y ambientalmente satisfactorias. Las razones son muchas, pero la mayor parte de ellas tienen que ver con ciertas condiciones institucionales que han impedido el desarrollo de sistemas de manejo, mercados, esquemas de concertación, información y regulación. En términos muy generales conviene mencionar algunas de ellas (Instituto Nacional de Ecología, 1995):

- Incentivos insuficientes para la reducción y manejo adecuado de residuos industriales.
- Normatividad incompleta.
- Bajo control de calidad ambiental en micro, pequeña y mediana industria.
- Inexistencia de iniciativas conjuntas para el manejo de residuos industriales.
- Tecnologías ambientales inexistentes o poco desarrolladas.
- Procedimientos administrativos excesivamente largos y costosos.
- Falta de información.
- Inspección y vigilancia insuficientes.

Hasta ahora se ha presentado una oposición casi generalizada de comunidades locales a aceptar instalaciones para el manejo de residuos peligrosos.

Frecuentemente, la población se entera del establecimiento de una instalación para el manejo de residuos peligrosos cuando el proyecto ya se encuentra en etapa de autorización. Se ha carecido de un proceso de proponer-anunciar-negociar-autorizar-instalar, o reconsiderar el establecimiento geográfico y la naturaleza tecnológica de algún proyecto, en el que en cada paso se contemple la participación de los gobiernos locales, universidades, organismos no gubernamentales y miembros de la comunidad. Un aspecto importante en la autorización y negociación del proyecto, son los beneficios compensatorios para la comunidad, tales como carreteras, servicios públicos, empleos, entre otros,

especialmente en áreas amortiguamiento de residuos (Instituto Nacional de Ecología, 1996).

1.1.2. Repercusiones ambientales de los residuos industriales

Uno de los riesgos ambientales asociado al crecimiento industrial es el uso intensivo de productos químicos que son precursores de residuos peligrosos, algunos de los cuales tienen características de peligrosidad para la salud humana y la de los ecosistemas. El daño que estas sustancias pueden causar depende en primera instancia de su grado de toxicidad, pero también de los volúmenes generados y de su constante generación, lo que propicia que se alcancen concentraciones suficientes para causar efectos nocivos. En este contexto, la preocupación por las sustancias químicas potencialmente tóxicas se centra en aquellas que poseen propiedades de alta toxicidad, de persistencia ambiental o de bioacumulación y que son generadas por algunas actividades productivas (Instituto Nacional de Ecología, 1995).

Se ha hecho evidente que toda sustancia química puede encerrar peligros para la salud y seguridad de los seres vivos y el ambiente, si alcanza una concentración dada y la exposición se prolonga el tiempo suficiente para que ejerza sus efectos (Instituto Nacional de Ecología, 1995).

Una vez en el ambiente los contaminantes tóxicos pueden ser ingeridos y bioacumulados en altas concentraciones por los organismos vivos, ocasionándoles serios trastornos, incluso la muerte. Si se encuentran en bajas concentraciones, causan efectos subletales, como la reducción del tiempo de vida de ciertas especies o el incremento de la susceptibilidad a enfermedades, o bien pueden causar efectos mutagénicos y teratogénicos (Schoeder, 1975).

La presencia y cantidad de las sustancias introducidas puede representar un riesgo de desequilibrio para los mecanismos metabólicos de los organismos vivos. Estos organismos pueden poseer una resistencia variable a los contaminantes, según el grado de aclimatación al tóxico, algunas especies de animales consiguen acoplar, disminuir o anular la toxicidad de algunos metales pesados incorporándolos en proteínas (idem).

Por otra parte, algunos contaminantes como los compuestos organoclorados, pueden dar lugar a metabolitos de mayor toxicidad que el compuesto que los genera (idem).

En México existen pocas experiencias de estudios sistemáticos sobre el efecto al ambiente causado por residuos peligrosos, su tiempo de residencia en los ecosistemas, sus flujos, destino final y sus posibles impactos sobre la biota y la salud humana. Un estudio sobresaliente en esta materia es el que se llevó a cabo

en la cuenca del río Coatzacoalcos en el que se ha documentado la presencia de metales en sedimentos y organismos en concentraciones que exceden con mucho a los niveles naturales y por ende, al balance geoquímico de dichos elementos. Igualmente, la presencia de hidrocarburos fósiles en sedimentos y organismos en concentraciones elevadas muestran el alto impacto de las actividades petroleras sobre la región. En esta zona se ha resaltado la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en especies comestibles, lo cual representa un riesgo para la salud humana por sus propiedades carcinogénicas (Instituto Nacional de Ecología, 1995).

1.1.3. Impacto de residuos tóxicos depositados en suelos sobre los recursos hídricos.

Sin lugar a dudas, una de las consecuencias más graves y de mayor preocupación que pueden generar las malas prácticas para la disposición de los residuos peligrosos, es la afectación de los recursos hídricos superficiales y subterráneos.

En el primer caso la contaminación se produce al existir una gran cantidad de desechos en estado sólido que producen lixiviados al descomponerse e infiltrarse el agua de lluvia a través de los residuos depositados en barrancas, cauces de ríos, laderas y grietas, circulando posteriormente con su carga contaminante hacia los cuerpos de agua ubicados en la vertiente.

En el caso de los recursos hídricos subterráneos, la contaminación se da mediante un proceso similar, ya que durante y después de los episodios de precipitación pluvial, el agua que se ha percolado por los desechos y que contiene una alta carga contaminante, puede migrar al acuífero y afectar su calidad (Jonson, 1992).

Una buena parte de los contaminantes que hacen a un residuo peligroso se encuentran en forma líquida o disuelta, por lo que una vez en el ambiente migran en fase acuosa interactuando a su paso con las partículas del suelo, lo que en algunos casos, puede ocasionar la retención de los contaminantes (idem).

Sin embargo, en otros casos, el acuífero se encuentra muy somero o está constituido por materiales fracturados, lo que incrementa su vulnerabilidad a la

1. MARCO TEÓRICO

contaminación (idem). Este último caso, que es frecuente en el territorio nacional, implica la contaminación de los recursos hídricos, la afectación de las cadenas tróficas y en un contexto más general, el deterioro de los recursos naturales y de la calidad de vida.

Los productos químicos encontrados en aguas subterráneas se originan principalmente en actividades en zonas urbanas e industriales. Por lo tanto, generalmente las aguas subterráneas contaminadas se localizan cerca de áreas industrializadas o densamente pobladas, circunstancia que incrementa la posibilidad de exposición humana (idem).

En México es aún escaso el seguimiento a problemas de contaminación de recursos hídricos. Destaca el trabajo sobre las posibles implicaciones ambientales del mal manejo de residuos peligrosos llevado a cabo por el Centro de Ecología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), el cual evalúa el potencial de contaminación de acuíferos con compuestos orgánicos vertidos al drenaje del Valle de México. A pesar de que se cuenta con algunos estudios de afectación ocasionada por residuos peligrosos de la industria maquiladora y estudios de impacto ambiental asociados a diversas actividades y proyectos de manejo de residuos peligrosos, aún no se dispone de un banco de información o sistema actualizado en la materia (Instituto Nacional de Ecología, 1995).

1.1.4. Propiedades físicas y químicas del cromo (USHHS.1993)

El cromo es un metal de transición de la familia (VI); aunque puede presentar todos los estados de transición posibles de manera teórica, es decir, del 0 a VI, los más comunes son 0, III y VI, siendo I, IV y V intermedarios en solución y II un agente reductor de gran fuerza, lo que le confiere una gran inestabilidad en solución acuosa.

Las energías de las transiciones electrónicas del cromo se encuentran en la región visible del espectro, por lo cual todos sus compuestos poseen una gran variedad de colores dependiendo del estado de oxidación.

En soluciones acuosas alcalinas se encuentra como ion cromato CrO_4^{2-} , de estructura tetraédrica y color amarillo; el cromato es insoluble únicamente con los contraiones Ba(II) , Pb(II) y Ag(I) . A pH ligeramente ácido 6.5-5 comienzan a

1. MARCO TEÓRICO

formarse las especies HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de color naranja, dependiendo de la concentración, a valores de pH ácido (2-4) aparece el H_2CrO_4 .

Al añadir álcali a soluciones acuosas de Cr(III) precipita el óxido hidratado de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, verde, que en muchas ocasiones es erróneamente llamado hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), a pesar de su contenido de agua. El exceso de base provoca la redisolución del Cr(III) y formación de cromitos: $(\text{Cr}(\text{OH})_6)^{3-}$. El Cr (III) forma una

gran cantidad de complejos coordinados, generalmente con número de coordinación 6.

El Cr(VI) no da la extensa y compleja variedad de poliácidos y aniones que dan los óxidos de V(V), Mo(VI) y W(VI), probablemente debido a su menor tamaño. Los valores de E° (Tabla 1) muestran que la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) y la reducción de Cr(VI) a Cr(III) se ven muy favorecidas en soluciones acuosas ácidas.

El otro estado de oxidación importante es el VI, en donde el cromo pierde todos sus electrones de valencia, lo que lo convierte en un fuerte agente oxidante, posee una estabilidad mucho menor que el Cr(III). La mayor parte de sus compuestos contienen oxígeno, (salvo el CrF_6).

Los potenciales normales de reducción, aproximados, de las especies importantes del cromo son:

| Especies | E° (V) | Reacción |
|----------------|---------------|--|
| Cr(III)/Cr(O) | -1.3 | $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s}) + 3\text{OH}^-$ |
| Cr(II)/Cr(O) | -0.8 | $\text{Cr}^{2+}_{(\text{ac})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$ |
| Cr(III)/Cr(O) | -0.7 | $\text{Cr}^{3+}_{(\text{ac})} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$ |
| Cr(III)/Cr(II) | -0.5 | $\text{Cr}^{3+}_{(\text{ac})} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}_{(\text{ac})}$ |
| Cr(VI)/Cr(III) | -0.12 | $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ |
| Cr(VI)/Cr(III) | 1.29 | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+_{(\text{ac})} + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}_{(\text{ac})} + 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{ac})}$ |
| Cr(VI)/Cr(III) | 1.31 | $\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+_{(\text{ac})} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}_{(\text{ac})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ac})}$ |

Tabla 1. Potenciales para algunas especies de cromo.

Los potenciales del Cr(III) cuando éste es reductor muestran su estabilidad termodinámica, mientras que el Cr(VI) es un agente fuertemente oxidante. No obstante, el Cr(VI) (CrO_4^{2-} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) necesita del medio ácido para reducirse a Cr(III), disminuyendo considerablemente su potencial en medio neutro o alcalino (CrO_4^{2-}), y volviéndose por lo tanto muy difícil la reducción en estas condiciones.

1.1.5. Problemas ambientales generados por el cromo hexavalente

1.1.5.1. Efectos del cromo en suelos y plantas

Cromo trivalente

El cromo trivalente no ha demostrado ser un elemento esencial para las plantas, aunque en pequeñas concentraciones parece ser benéfico. Las concentraciones encontradas en tejidos vegetales oscilan entre 0.01 y 1 ppm, y los niveles en los alimentos de origen vegetal están en el rango de 0.05 a 0.1 ppm.

Si el suelo es rico en materia orgánica, los materiales presentes se transformarán en compuestos insolubles (de cromo (III) generalmente), pero en el caso de que el suelo sea básico y pobre en sustancias reductoras, el cromo estará libre, y su disponibilidad estará determinada por la textura del suelo. Si el cromo se encuentra en la atmósfera, se producen absorciones foliares directas (Friberg, 1990).

Los hidróxidos de cromo (III), una vez sedimentados y fijados en el sedimento acuático, difícilmente vuelven a mobilizarse, dado que la oxidación de los compuestos de cromo (III) para formar compuestos de cromo hexavalente prácticamente no ocurre en forma natural.

Cromo hexavalente

Cuando el suelo se contamina con cromo hexavalente, la posibilidad de que las plantas se vean afectadas aumenta considerablemente, pues en ese estado de oxidación, el cromo forma compuestos solubles.

El cromo hexavalente, aún en concentraciones relativamente bajas, ya resulta tóxico, siendo el pH del suelo un factor fundamental. El uso de abonos fosfatados incrementa el ingreso de cromo al suelo (Layaux-Lawniczak, 2001).

Los mecanismos de toxicidad dentro de la planta son generalmente iguales a los que se presentan en los demás seres vivos, y se pueden explicar en 3 formas: (Layaux-Lawniczak, 2001)

- ξ Bloqueos de los grupos funcionales esenciales de las biomoléculas.
- ξ Desplazamientos del ion metálico esencial de las biomoléculas
- ξ Modificaciones en la conformación activa de la biomolécula.

1.1.5.2. Efectos del cromo en humanos (USHHS,1983)

Cromo hexavalente

El U.S. Department of Health & Human Services, indica a modo de ejemplo que respirar aire con niveles de Cromo hexavalente de $0.002\text{mg}/\text{m}^3$ en forma continuamente expuesta provocarían perforaciones en el tabique nasal con pérdidas de sangre, úlceras o asma. Lo mismo ocurre con la ingestión de Cromo hexavalente, el que provoca trastornos y úlceras estomacales, convulsiones, daños al hígado y riñón; o úlceras en la piel si el contacto es externo.

Toda esta fenomenología se produce debido a que el cromo hexavalente en caso de ser asimilado por humanos busca siempre su forma estable (Cr III). Estas reacciones que lo llevan de la forma VI a la forma III generan el consiguiente perjuicio para la salud por cuanto se producen a nivel intracelular degenerando en tumor ulceroso (cáncer).

Tanto los pulmones como el tracto gastrointestinal absorben al cromo hexavalente en un grado mayor que al cromo trivalente, y la orina es el principal medio a través del cual son expulsados los excedentes. Es importante mencionar que hasta el momento no se ha podido demostrar cuales son los compuestos hexavalentes de mayor actividad (Instituto Nacional de Ecología, 1996).

La presencia de cromo hexavalente en humanos se ha asociado con una gran cantidad de problemas, especialmente del aparato respiratorio, como se aprecia en los datos que a continuación se reportan: (idem)

- ξ Cuando la concentración de cromo hexavalente en el aire es mayor de $0.05\text{ mg}/\text{m}^3$, y existe una exposición crónica, se aprecian daños en los tejidos nasales.
- ξ Si la concentración de cromo hexavalente en la atmósfera alcanza $0.01\text{ mg}/\text{m}^3$, aparecen irritaciones en nariz y garganta.
- ξ Niveles superiores a $4\text{ mg}/\text{m}^3$ de cromo hexavalente producen aumentos en la incidencia de bronquitis.
- ξ Una gran cantidad de obreros expuestos a niveles de entre 0.5 y $1.5\text{ mg}/\text{m}^3$ de cromo hexavalente, por periodos de 6 a 9 años presentaron cáncer en el sistema respiratorio.
- ξ La dosis letal de cromo hexavalente es de 6-8g por vía oral de cromo hexavalente.

También se han reportado daños debidos al cromo hexavalente en el hígado y los riñones, así como en el sistema cardiovascular y el tracto gastrointestinal.

Los efectos crónicos y agudos del cromo son principalmente causados por los compuestos como el cromo hexavalente, que son muy tóxicos para los seres humanos. Los efectos más notorios del cromo hexavalente son algunas dermatitis y reacciones alérgicas, además de úlceras en la piel y en las membranas mucosas, perforación del tabique nasal, reacciones asmáticas y carcinomas bronquiales (Buerge, 1997).

Cromo Trivalente

El Cr (III) presente en los alimentos en forma combinada, previo paso por el estomago e intestinos, pasa a la corriente sanguínea, cumpliendo funciones específicas, puesto que es un nutriente esencial en el metabolismo de la insulina

pues es el regulador de tolerancia a la glucosa además de ayudar en la asimilación del azúcar, proteínas y grasas. La dosis diaria necesaria de Cr (III), va de 0.05mg a 0.20mg.

La ausencia de éste, provoca pérdida de peso, retardo en el crecimiento, alteraciones del sistema nervioso y tendencia a la diabetes (Babilis, 1988).

Por otra parte, nunca se han reportado efectos adversos como resultado de la ingestión de cromo trivalente a través de los alimentos (Instituto Nacional de Ecología, 1995).

El cromo (III) se encuentra presente en todos los órganos vitales de recién nacidos y de adultos, siendo los tejidos pulmonares de los adultos donde existe una mayor concentración. Con el paso del tiempo, los pulmones acumulan partículas de cromo provenientes del aire inhalado por el individuo. No obstante, en todos los demás órganos, la concentración de cromo disminuye conforme aumenta la edad.

El Cr (III) ha demostrado tener propiedades tanto benéficas como dañinas en los organismos. A diferencia del Cr (III) que es esencial en la nutrición humana (especialmente para el metabolismo de la glucosa), la mayoría de los compuestos de cromo hexavalente son tóxicos, al demostrarse su relación con diversos padecimientos de cáncer (principalmente en los pulmones), (Lester, 1987).

1.1.5.3. Cadena alimentaria

Los compuestos del cromo (III) asimilados junto con los alimentos resultan relativamente inocuos; los compuestos del cromo hexavalente, en cambio, tienen efectos tóxicos. Tanto los animales como los seres humanos sólo incorporan a su organismo cantidades relativamente pequeñas de cromo por inhalación; la mayoría de las sustancias que contienen cromo ingresan al organismo a través de los alimentos y del agua que se bebe. La resorción en el intestino depende en gran medida de la forma química en que se presenta el cromo: se asimilan aproximadamente entre un 20-25% de los complejos de cromo orgánico y aproximadamente un 0.5% del cromo inorgánico (Vargas, 1999).

Algunos alimentos ricos en cromo trivalente son: espárragos, cerveza, brócolis, carne, hígado de res, queso, hongos, levadura de cerveza, avellanas, cebada, ciruela, vino tinto.

La mayor parte del cromo trivalente presente en los alimentos no le es posible al

organismo humano asimilarlo y por esto es necesario tomarlo en forma de compuestos complejos conocidos como *integradores de cromo*. El más conocido y eficaz es el picolinato de cromo descubierto en la Bemidji State University Minnesota. (Estados Unidos de América) Es una forma trivalente que se combina a velocidad y de manera eficaz con la insulina para obtener un óptimo efecto en el metabolismo de la glucosa.

Deben entonces diferenciarse las especies de Cromo, trivalente y hexavalente, y no tomarlos como una sola unidad, por cuanto es abismal el grado del efecto producido tanto en la salud humana, como en el medio ambiente de uno u otro estado de valencia. Siendo esta diferenciación fundamental a la hora de fijar límites de emisión y disposición para los residuos líquidos y sólidos que contengan este elemento.

1.1.6. Legislación

Marco regulatorio en materia de residuos industriales peligrosos

El marco jurídico que define las regulaciones en materia de residuos peligrosos está señalado en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al

Ambiente (LGEEPA), que entró en vigor en marzo de 1988 (Instituto Nacional de Ecología, 1996).

1.1.6.1 Disposiciones de la LGEEPA en materia de residuos peligrosos

En orden jerárquico de la legislación se encuentra inicialmente el Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Residuos Peligrosos, el cual plantea procedimientos de registro e información obligatorios para todo sujeto responsable de la generación, así como los lineamientos de manejo y disposición final, importación y exportación de los mismos. Este reglamento es de observancia en todo el territorio nacional y su aplicación compete a la Federación a través de la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (idem).

La Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL/93 establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos, así como los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. De acuerdo con esta norma, los residuos de la producción de pigmentos y compuestos de cromo así como sus derivados constituyen un residuo peligroso (Diario Oficial de la Federación 1993).

La Norma Oficial Mexicana NOM-053-ECOL/93 establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que

hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente (PECT). Esta norma también establece que la concentración de cromo hexavalente no debe ser superior a 5.0 mg/L en el extracto ácido (el pH es determinado en función de las características del sólido) que resulta de aplicar el procedimiento de extracción antes mencionado (Kirk,1987).

La Norma Oficial Mexicana NOM-NMX-AA4401981 define la metodología para realizar análisis de aguas y determinar la concentración de cromo hexavalente en el lixiviado obtenido después de seguir el procedimiento PECT, del método colorimétrico (Diario Oficial de la Federación1993).

En la siguiente escala del marco jurídico, se encuentran las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) en materia de residuos peligrosos (Tabla 2).

Tabla 2. NOM en Materia de Residuos Peligrosos

| | |
|-----------------|---|
| NOM-052-ECOL-93 | Establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. |
| NOM-053-ECOL-93 | Establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. |
| NOM-054-ECOL-93 | Establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la Norma Oficial Mexicana NOM-055-ECOL-93. |
| NOM-055-ECOL-93 | Establece los requisitos que deben reunir los sitios destinados al confinamiento controlado de residuos peligrosos excepto de los radiactivos. |
| NOM-056-ECOL-93 | Establece los requisitos para el diseño y construcción de las obras complementarias de un confinamiento controlado de residuos peligrosos. |
| NOM-057-ECOL-93 | Establece los requisitos que deben observarse en el diseño, construcción y operación de celdas de un confinamiento controlado para residuos peligrosos. |
| NOM-058-ECOL-93 | Establece los requisitos para la operación de un confinamiento controlado de residuos peligrosos. |

Fuente: Diario Oficial de la Federación del 22 de octubre de 1993.

1.1.7. Origen del residuo (proceso de obtención de cromato de sodio)

En un estudio anterior (García, 1999) enfocado a la estabilización del residuo salino se analizaron las etapas del proceso de obtención de cromato de sodio:

A continuación se describen las etapas de que consta el proceso que generó el residuo tóxico que nos ocupa (idem). La figura 1 muestra el diagrama de flujo del proceso descrito.

1. Secado de la cromita.
2. Molido de cromita a 74 micras (200 mesh), en un molino de bolas.
3. Molido de carbonato de sodio (Na_2CO_3).
4. Mezclado de cromita, carbonato de sodio, cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y residuo salino recirculado.

1. MARCO TEÓRICO

5. Calcinación de la mezcla en presencia de aire para obtener cromato. La temperatura del horno rotatorio oscila entre 1100 y 1200°C y el tiempo de residencia es de 4 horas. Si los combustibles empleados en los hornos de calcinación contienen azufre, el producto tendrá sulfato de sodio como impureza, y muy probablemente será amorfo, en virtud de lo cual será difícil de separar [2]. La cal se adiciona con el fin de aumentar la velocidad de calcinado y para convertir la alúmina y la sílice del material a aluminatos y silicatos insolubles, sin embargo, vuelve lento el lixiviado. Para aumentar la velocidad del proceso de calcinación se hacen pellets de cromita que pueden preoxidarse, con lo cual aumenta la velocidad de la oxidación y disminuye la fracción de Na_2CO_3 . La reacción que da origen al cromato de sodio se aprecia a continuación:



6. Enfriado de la mezcla en un enfriador giratorio, para obtener una temperatura aproximada de 600°C.

7. Separación del cromato en cajas lixivadoras de falso fondo sobre las cuales se coloca el sólido obtenido y se bombea agua que solubiliza al cromato. Se obtiene una solución casi saturada de cromato de sodio que contiene aproximadamente 500 g/L de cromato (Na_2CrO_4), óxido (Na_2O) y aluminato (NaAlO_2) de sodio. El pH en este punto es cercano a 13.

8. Después de la extracción se genera un residuo que se recircula íntegramente a un secador, de donde pasa a un molino que lo tritura a 74 micras (200 mesh), y de allí se integra nuevamente al proceso a través del mezclador mencionado en el punto 4. Una vez que el residuo recorrió por primera vez el proceso, se extrae del mismo y se envía al depósito de primer paso, para posteriormente alimentarlo de nuevo (mezclado con cromita, cal y carbonato). Cuando el residuo recorrió el proceso por segunda ocasión se envía al depósito de residuo de segundo paso, donde se almacenará.

9. El efluente se envía a un tanque en donde se adiciona ácido sulfúrico hasta obtener una solución con un pH de 8, gracias a lo cual precipita la alúmina.

10. El efluente hidrolizado se envía a un filtro rotatorio (con decalite como ayuda filtrante) del cual se extrae la alúmina en forma sólida, la cual se envía a almacenamiento. Se generaron 6 toneladas/día de este residuo, que también contiene sílice y vanadio.

1. MARCO TEÓRICO

11. El fluido proveniente del filtro se envía a un reactor donde se le adiciona ácido sulfúrico para obtener un pH = 4

12. Se evapora una fracción del líquido proveniente del reactor; se obtiene una solución muy concentrada de dicromato de sodio, la cual se sometía a procesos de cristalización, centrifugación y secado. Las aguas residuales del proceso de evaporación se envían a las secciones de sulfato de sodio y de dicromato de potasio, mientras que las aguas que salen de la centrífuga se envían a la sección de sales de cromo y de dicromato de sodio (aguas madres).

13. El sólido que se extrae de la centrífuga se envía a un secador, y de allí se envía a un crisol, donde se adiciona nuevamente ácido sulfúrico hasta obtener un pH menor a 1. El flujo de salida del crisol se divide en dos partes. Una de ellas se envía a un hojueador, y de ahí a la sección de ácido crómico, y la otra (bisulfato de sodio) se recircula al proceso.

Las materias primas que se emplearon para la elaboración del cromato de sodio eran carbonato de sodio (con impurezas de sulfato de sodio [0.01% w/w] y cloruro de sodio [0.40% w/w]), cal (con impurezas de sílice [entre 0.13 y 1.67% w/w]) y cromita, cuya composición se aprecia en la tabla 3.

| Parámetro | % w/w (promedio) |
|--------------------------------|------------------|
| Humedad | 2.15 |
| Cr ₂ O ₃ | 46.14 |
| Hierro | 20.51 |
| Al ₂ O ₃ | 15.64 |
| Vanadio | 0.20 |
| Manganeso | 0.16 |
| MgO | 9.55 |
| SiO ₂ | 1.58 |

Tabla 3. Valores promedio de los componentes de 6 lotes de cromita (García 1999).

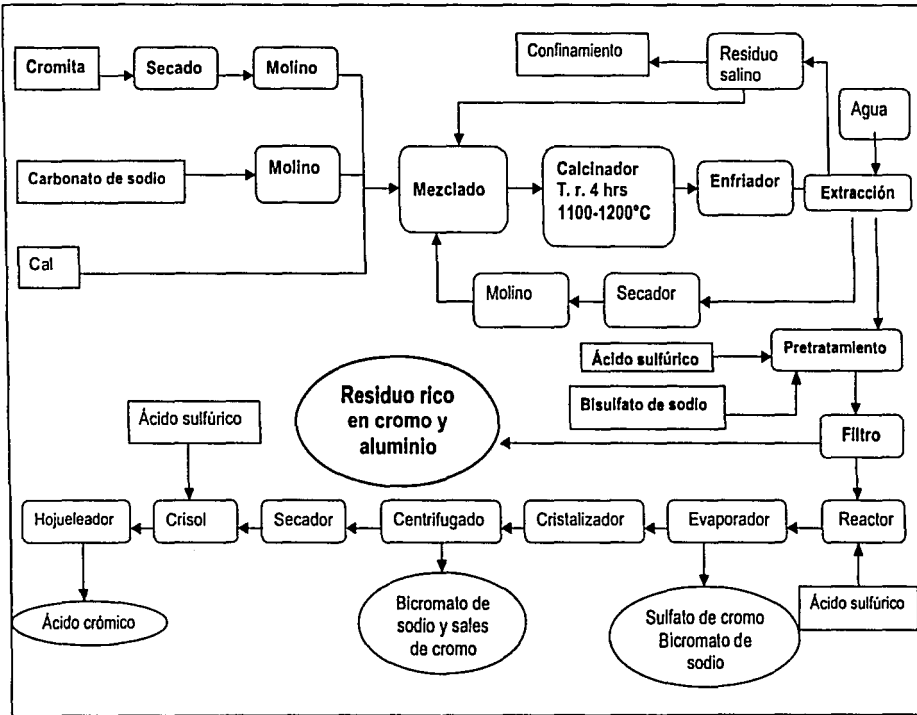


Diagrama 1 Proceso de obtención de cromato de sodio.

1.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la metodología experimental que se llevó a cabo en el presente estudio. El proyecto se dividió en siete secciones:

1. Muestreo del residuo.
2. Acondicionamiento de la muestra para su análisis.
3. Caracterización del residuo empleando las siguientes metodologías analíticas:
 - a) difracción de rayos X.
 - b) Espectroscopía de fluorescencia de rayos X.
 - c) Polarografía diferencial de pulsos.
 - d) Espectrofotometría de absorción atómica.
 - e) Espectrofotometría de infrarrojo cercano.
4. Estudio preliminar del comportamiento del residuo en medios con diferente pH.
5. Determinación de los parámetros óptimos de recuperación de cromo.
6. Evaluación y rendimientos de los métodos.
7. Evaluación de la factibilidad de escalamiento de los procesos.

1.2.1 Reactivos y equipo empleado

Estándares para Infrarrojo:

Al_2O_3 con una pureza de 99.98% marca merck.

Na_2SO_4 con una pureza de 100.7% marca sigma.

SiO_2 con una pureza de 99.9% marca merck.

Na_2CrO_4 con una pureza mínima de 99.99% marca merck.

Reactor elaborado especialmente para experimentos de escalamiento con capacidad de 1L.

Agitadora orbital marca Lab-Line modelo 4690.

Centrífuga marca Hettich modelo Universal 30F.

Horno de microondas marca Cem modelo Mars X

Polarógrafo marca Metrohm modelo 643 Processor.

pH metro marca Fisher Scientific modelo Accumet 10.

Potenciómetro marca Beckman modelo 720.

Espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian modelo SpectraAA110.

Microscopio Electrónico Marca Jeol modelo JSM-5900LV.

mufia Marca Thermolyne modelo FB1415M.

Mortero de ágata.

Vasija de zirconio para el molino eléctrico.

Molino eléctrico marca SpexCertiPrep modelo 8000.

Agitador de velocidad variable marca Heidolph modelo RZR1.

Espectrofotometro de infrarrojo marca Nicolet modelos Impact 410.

Difractómetro automático marca Siemens modelo D5000.

1.2.2 Preparación de soluciones

-*Solución extractante ácida:* H_2SO_4 1M, se preparó colocando 25mL de H_2SO_4 con una pureza de 97.8g/mL en 250mL de agua desionizada.

- *Solución extractante alcalina:* NaOH 1M, se preparó pesando 10 g de lentejas de NaOH con una pureza de 99.9% en 250mL de agua desionizada.

- *Solución extractante neutra:* H_2O desionizada.

Estándar de cromo hexavalente de 998 ppm : se preparó pesando 0.1833g de K_2CrO_4 con 99.0% de pureza y llevarlos a 50mL.

1.2.3 Muestreo del residuo

El muestreo del residuo analizado fue realizado por parte de la empresa que lo genera.

De acuerdo a los datos proporcionados por la empresa la muestra recolectada es representativa del total del residuo.

1.2.4 Acondicionamiento de la muestra para su análisis

El proceso de acondicionamiento de la muestra consistió en las siguientes etapas:

- a) Secado en un horno marca Felisa modelo 243 a 40°C durante 72 horas.
- b) Molienda del residuo en un mortero de porcelana hasta un tamaño de partícula de 100 micras.
- c) Homogeneización de la muestra (técnica de cuarteo).
- d) Separación de la muestra que se utilizó para los análisis y almacenamiento del resto para su posterior utilización.

1.2.5 Caracterización de las muestras

ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El cromo total se analizó solubilizando una muestra del residuo vía digestión ácida, siguiendo los procedimientos establecidos por la EPA (Environmental Protection Agency) de acuerdo a la naturaleza de la muestra a digerir, para muestras de sedimentos, lodos y suelos, que es la categoría donde se clasifica el residuo en cuestión, se utilizó el método 3050A.

Posteriormente realizando diluciones de tal forma que la lectura estuviera en el intervalo de cuantificación.

Cromo total en residuo.

Se empleó un estándar de nitrato de cromo(III) con una concentración de 1004 μ g/L, para realizar la curva de calibración.

1. MARCO TEÓRICO

Al inicio se realizó una curva de calibración de cromo a partir de diluciones del estándar, con un intervalo de concentración de 0 a 5ppm.

Condiciones de Trabajo del Equipo:

Elemento determinado: Cromo

λ : 357.9nm

Flujo de muestra: 3.5mL/min

Flujo acetileno: 5 mL/min

Corrector de fondo: encendido.

Tipo de flama: N₂O/acetileno

Flujo de N₂O: 4.5mL/min

Ganancia del equipo: 42%

Sistema de atomización: Flama

Modificadores de matriz utilizados: La₂O₃ 10000ppm y KCl 2000ppm.

Optimización: 2.5mg/L genera una absorbancia de 0.2 unidades

ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Durante 30 minutos se molieron 3g de muestra del residuo rico en cromo y aluminio en una vasija de zirconio, en un molino eléctrico.

Se corrieron los espectros de las muestras empastilladas mediante aglutinación con carbono, en portamuestras de aluminio; se determinaron elementos pesados y ligeros del residuo con la técnica de electrones electrodispersados a 20KeV y con 120 repeticiones por cada muestra.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se colocaron 3g muestra de en un mortero de ágata y se molió hasta un tamaño de partícula de 200 micras aproximadamente. Se corrieron los difractogramas de las muestras aglutinadas en portamuestras de vidrio y se determinaron los posibles compuestos presentes en el residuo.

POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS

La muestra se molió en un mortero de porcelana, posteriormente se solubilizó el cromo hexavalente con el método de la EPA (método 3051A) de extracción

alcalina.

Esta técnica se empleó para determinar cromo hexavalente.

Las condiciones de trabajo del polarógrafo fueron las siguientes:

El electrolito soporte utilizado fue electrolito amoniacal 0.1N, volumen total de celda: 10mL más volumen de alicuota.

Barrido: 69.0s

t_{determinación}: 1.5s

U_{final}: -600mV/(Ag/AgCl)

t_{pulso}: 40.0ms

Velocidad de barrido: 8mV/s

Tiempo de reposo: 30.0s

U_{ampli}: -100mV

U_{inicial}: -100mV

t_{medición}: 20.0ms

U_{step}: 12mV/(Ag/AgCl)

tiempo de agitación: 150.0s

Tiempo de purga: 5.0s

El electrolito amoniacal 2.5N se preparó disolviendo 133.3g de NH₄Cl en 168.8mL de NH₃(OH), y se llevaron a 1 litro. De esta solución se tomaban 0.4mL y en el volumen de 10 mL de la celda del polarógrafo se obtenía la concentración de 0.1N.

Se realizaron curvas de calibración con un estándar de cromo hexavalente de 998 ppm. Este estándar se mantuvo en un lugar oscuro y cubierto con papel aluminio.

Las lecturas se realizaron en un polarógrafo.

El intervalo de trabajo de la curva de calibración fue de 0.01 a 0.1 ppm.

El extracto obtenido a partir de la muestra se diluía de tal forma que la lectura de intensidad de corriente estuviera dentro del intervalo que se manejó en la curva de calibración.

La concentración de la muestra se obtenía a partir de la ecuación de regresión lineal de la curva de calibración y sustituyendo el valor de la dilución.

Cada día que se determinaba cromo hexavalente, se realizaba la curva de calibración.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO

1. MARCO TEÓRICO

Se corrieron inicialmente espectros de Infrarrojo de reactivos analíticos con los que se formó una biblioteca en la computadora del equipo y que, posteriormente se utilizaron como estándares de comparación.

Los estándares se molieron en un mortero de ágata y se aglutinaron con KBr en una prensa manual.

Del mismo modo, una pequeña muestra de residuo se molió en mortero de ágata y se aglutinó con KBr.

Para detectar la presencia de estos compuestos en el residuo, se sometieron a comparación los espectros obtenidos a partir del residuo, con los espectros obtenidos con estándares de sustancias puras.

Las condiciones de trabajo del equipo fueron:

Número de determinaciones en muestra: 30

Número de determinaciones del blanco: 16

Resolución: 4.00

Ganancia de la muestra: 4.0

Velocidad del espejo: 0.6329

Apertura: 100.0

1.2.6. Efecto de la calcinación del residuo sobre la cantidad de Cr(VI)

- a) Se colocaron 5g de residuo molido a 100 micras y homogenizado en una cápsula de porcelana.
- b) La cápsula de porcelana se colocó en una mufla a una temperatura de 1000°C.
- c) Los tiempos a los cuales se determinó cromo hexavalente por polarografía diferencial de pulsos, fueron 3, 4 y 24 horas.
- d) También se anotaron los cambios físicos que presentó la muestra.

1.2.7 Elección de la solución extractante

- a) Se pesaron 3 lotes de 2g del residuo y se agregó a cada uno 20mL de extracto (H_2SO_4 1M, NaOH 1M, agua desionizada).
- b) Se mantuvieron durante 1 hora en agitación a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm y se separó el sobrenadante

1.2.8. Optimización de la relación óptima agua:residuo

Se pesaron 6 lotes de 2 g del residuo y se agregaron las siguientes cantidades de agua: 3, 4, 5, 6, 7 y 10mL, respectivamente.

Se mantuvieron durante 1 hora en agitación a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm y se separó el sobrenadante.

Se tomaron muestras de extracto de cada tubo para determinar cromo hexavalente a diferentes tiempos.

1.2.9. Optimización del tiempo óptimo de extracción de Cr(VI)

Se pesaron 2 g del residuo en 10 tubos de centrifuga agregando a cada uno 10mL de agua, los tubos se colocaron cada uno, a diferentes tiempos de agitación a 250rpm, después de la agitación, las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm, se tomaron muestras de extracto de cada tubo para determinar cromo hexavalente soluble a diferentes tiempos.

1.2.10. Extracción secuencial de Cr(VI) del residuo

Se pesaron 2 g del residuo y se agregaron 10mL de solución extractante, se mantuvieron durante 1 hora en agitación orbital a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm, para separar el extracto.

Después de separar el extracto, al residuo se agregaron 10mL de solución extractante y se mantuvieron durante 1 hora en agitación orbital a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm, para separar el extracto. Este proceso se realizó 4 veces.

1.2.11. Recirculación del extracto a partir de diferentes lotes de residuo

Se pesaron 2 g del residuo y se agregaron 10mL de solución extractante, se mantuvieron durante 1 hora en agitación orbital a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm, para separar el extracto.

Se pesaron 2 g más de residuo y se adicionó el extracto separado del residuo anterior y nuevamente se mantuvieron durante 1 hora en agitación orbital a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm, para separar el extracto, este proceso se realizó tres ocasiones.

En el extracto concentrado final se determinó: pH, potencial y cromo hexavalente.

1.2.12. Extracciones mixtas

Se realizaron tres diferentes tipos de extracciones mixtas.

Alcalina-ácida:

Se colocaron 2 g del residuo y se agregaron 10mL de solución de NaOH 1M, se mantuvieron durante 1 hora en agitación orbital a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm, para separar el extracto.

A los residuos anteriores se adicionaron 10mL de solución de H₂SO₄ 1M, se mantuvieron durante 1 hora en agitación orbital a 250rpm, posteriormente las

muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm, para separar el extracto.

Ácida-alcalina.

Se colocaron 2 g del residuo y se agregaron 10mL de solución de H₂SO₄ 1M, se mantuvieron durante 1 hora en agitación orbital a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm para separar el extracto.

A los residuos anteriores se adicionaron 10mL de solución de NaOH 1M, se mantuvieron durante 1 hora en agitación orbital a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm para separar el extracto.

Neutra-Ácida

Se colocaron 2 g del residuo y se agregaron 10mL de solución de H₂O desionizada, se mantuvieron durante 1 hora en agitación orbital a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm para separar el extracto.

A los residuos anteriores se adicionaron 10mL de solución de H₂SO₄ 1M, se mantuvieron durante 1 hora en agitación orbital a 250rpm, posteriormente las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 1000rpm para separar el extracto. A ambos extractos se les determinó cromo hexavalente por polarografía diferencial de pulsos.

1.2.13. Evaluación y rendimiento de los métodos

1.2.13.1. Caracterización de los productos obtenidos de los diversos tratamientos

Las soluciones acuosas obtenidas de las extracciones con diferentes soluciones extractantes se evaporaron a una temperatura controlada de 40°C en una parrilla eléctrica.

El remanente sólido se sometió a un estudio de Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X, así como Difracción de Rayos X, y Polarografía Diferencial de Pulsos. Empleando las metodologías experimentales utilizadas para la caracterización del residuo rico en cromo y aluminio.

1.2.14. Toxicidad del residuo final obtenido de diversos tratamientos del residuo.

Preparación de las muestras para su caracterización:

1. MARCO TEÓRICO

Las muestras se secaron en estufa durante 30 minutos a una temperatura de 40°C. Posteriormente se molieron en mortero de ágata, hasta un tamaño de partícula homogéneo.

Las técnicas empleadas para estas caracterizaciones fueron:

- a) Difracción de rayos X.
- b) Espectroscopía de fluorescencia de rayos X.
- c) Polarografía diferencial de pulsos

Empleando las metodologías experimentales para la caracterización del residuo rico en cromo y aluminio.

1.2.15. Evaluación de la factibilidad de escalamiento de los procesos

En el reactor se realizaron los experimentos realizados en microescala, guardando la misma relación residuo:extractante. Lo que se modificó fue que en este caso, la agitación era en el interior del reactor con un agitador de propela que se ajustó a una velocidad de 300rpm.

La solución se mantenía en agitación durante una hora.

La separación del extracto del residuo fue por decantación dejando reposar el reactor 1 hora después del tiempo de agitación.

Los datos estadísticos de todas las determinaciones se encuentran en el Anexo C y D.

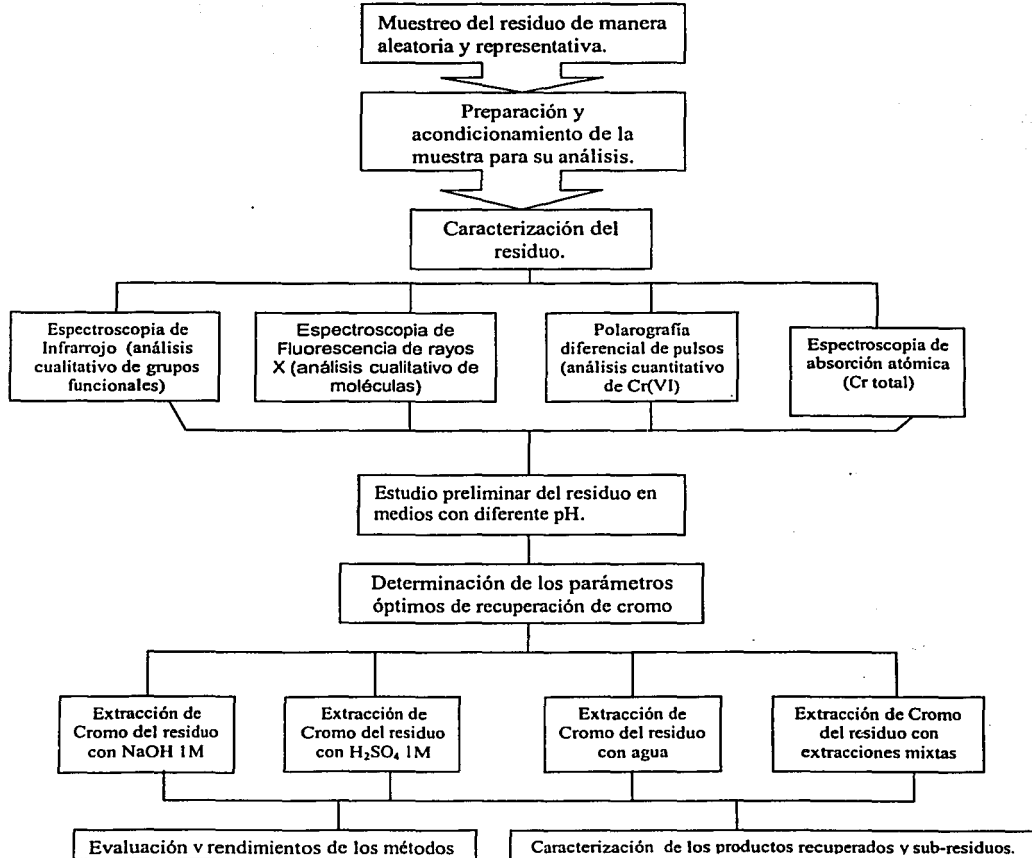
DIAGRAMA DE FLUJO.

Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1. Caracterización del residuo

El residuo rico en cromo y aluminio contiene las especies solubles generados durante el lavado del sólido producido durante la oxidación en medio básico de la cromita (tabla 1), que precipitan al reducir el pH hasta aproximadamente un valor de 8, o son sorbidas por la alúmina formada. Los componentes solubles son cromatos, aluminatos, vanadatos y sulfatos de sodio, así como algunos sólidos suspendidos.

2.1.1 Análisis cualitativo

Por difracción de rayos X (DRX), se detectan 7 compuestos, mientras que por espectroscopia de infrarrojo (IR) se confirmó la presencia de las cuatro sustancias más importantes: alúmina, sulfato de sodio, sílice y cromato de sodio (tabla 4 y 5).

Todas estas especies corresponden a las sustancias esperadas. Sin embargo, en el caso del vanadio, la baja la intensidad de la señal y el hecho de que es difícil explicar que en un medio fuertemente básico existan iones de Fe(III) soluble, pone en duda la existencia de este compuesto. Sin embargo, en general las señales de vanadatos de metales son muy similares, por lo que podría tratarse también de Na_3VO_4 o de MgVO_4 .

| Compuesto | Difracción de Rayos X | Espectroscopia de IR |
|---|-----------------------|----------------------|
| Al ₂ O ₃ | ✓ | ✓ |
| Na ₂ SO ₄ | ✓ | ✓ |
| SiO ₂ | ✓ | ✓ |
| Na ₂ CrO ₄ | ✓ | ✓ |
| AlSi ₂ O ₆ (OH) ₂ | ✓ | |
| (Mn,Mg) ₇ (SiO ₄) ₃ (OH) ₂ | ✓ | |
| MVO ₄ | ✓ | |

Tabla 4. Compuestos encontrados en el residuo al someter muestras de éste a estudios de Difracción de Rayos X y Espectroscopia de Infrarrojo cercano.

También se detectó por difracción de rayos X la manganumita (Mn,Mg)₇(SiO₄)₃(OH)₂, y la montmorillonita que son arcillas que probablemente provienen de la cromita o del sólido que se produce durante su oxidación y que por el pequeño tamaño de partícula (2 μm) se suspende en la solución. No se detecta cromita ni vestigios de otros compuestos generalmente presentes en la cromita, como FeO y MgO (González, 1990 y García 1999), posiblemente porque su densidad es alta.

| Estándar | Bandas del estándar (cm ⁻¹) | Banda que presenta la muestra(cm ⁻¹) |
|----------------------------------|---|--|
| Na ₂ SO ₄ | 3441, 2850,1754,1007 | 3440,2853,1754,1010 |
| Na ₂ CrO ₄ | 3447, 2844,1061,472 | 3440,2844,1061,475 |
| Al ₂ O ₃ | 3413,2834,1748,1617, | 3400,2915,1750,1620 |
| SiO ₂ | 3446,1716,1044,475 | 3445,1748,1044,421 |

Tabla 5. Comparación de bandas de vibración entre la muestra del residuo y estándares de compuestos puros.

2.1.2 Análisis cuantitativo

En los resultados de espectroscopia de fluorescencia de rayos X se encuentra que el residuo contiene 11.8% de cromo (tabla 6), y al no encontrarse otro compuesto de cromo salvo el cromato de sodio, (conforme al análisis cualitativo), lo más probable es que este dato corresponda al valor máximo de cromo hexavalente; que puede recuperarse del residuo mediante lixiviación, considerando que la solubilidad de este compuesto es de 87.5% (Merck, 2000).

Por otra parte, se analizó cromo total (extraíble en HNO_3 concentrado) mediante AA-flama y se determinó una concentración del 12.2% (tabla 5) valor congruente con el dato obtenido por fluorescencia de rayos X. Paralelamente, se determinó cromo hexavalente soluble en agua por polarografía diferencial de pulsos. El valor promedio fue de 7.95% que es menor que la concentración de cromo total. Cabe hacer mención que la muestra para cromo total se sometió a una digestión con ácido nítrico concentrado, mientras que el pH de la extracción en agua fue de alrededor 8.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

| Elemento | Espectroscopia de Fluorescencia Rayos X (%) | AA-flama (%) | Polarografía diferencial de pulsos (%) |
|----------|---|--------------|--|
| Cr | 11.80 | 12.26 | 7.95 |
| Al | 11.62 | 11.06 | --- |
| O | 46.11 | --- | --- |
| Na | 13.34 | --- | --- |
| Si | 7.26 | --- | --- |
| S | 2.38 | --- | --- |
| K | 0.76 | --- | --- |
| Ca | 0.38 | --- | --- |
| Fe | 0.35 | --- | --- |

Tabla 6. Análisis elemental del residuo por espectroscopia de fluorescencia de rayos X, y comparación de los valores de Cr y Al por polarografía diferencial de pulsos y/o AA-flama.

La causa de que no se libere todo el cromato a pesar de ser una sal muy soluble en relación con lo que se obtiene mediante una drástica digestión ácida hace pensar que el cromato está absorbido o simplemente atrapado en el interior de la matriz de la alúmina. (Sharma, 1994)

La cantidad que queda retenida varía entre 0.4-1.5% (Tabla, 28 Apéndice C), no obstante la concentración de Cr (VI) recuperado por extracciones secuenciales es suficiente para que la propuesta de recuperación de este elemento sea viable desde el punto de vista técnico y económico.

Considerando que hay 13 000 toneladas acumuladas de este tipo de residuo y que el valor promedio de cromo soluble de 9.95% se recuperarían unas 1 000 toneladas de este elemento, que equivalen a \$1 044 000 aproximadamente (BMV, 2002). Cabe mencionar que en estudios posteriores es necesario optimizar el volumen de agua utilizada y la calidad de la misma.

2.2. Efecto de la calcinación del residuo en la eficiencia de la extracción

Como se comentó en el capítulo 4, se realizó una calcinación a 1000°C a diferentes tiempos, para determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de retención de Cr (VI) de la matriz sólida. Se observó que el residuo cambiaba de color de café a verde oscuro y que a medida que aumentaba el tiempo de calentamiento disminuía la eficiencia de la extracción (Tabla 7). Estos resultados aportan evidencias complementarias de que cromato está sorbido o atrapado en las partes internas de la matriz y al calentar la superficie de las partículas se obstaculiza la difusión de la solución.

| Condiciones | Color del residuo | % Cr(VI) Polarografía Diferencial de Pulsos. |
|----------------|---------------------------|---|
| 3h/1000°C | color café a verde oscuro | 5.36 |
| 5h/1000°C. | color café a verde oscuro | 4.82 |
| 24 h/ 1000°C . | color café a verde oscuro | N.D. |

Tabla 7. Contenido de cromo hexavalente del residuo calcinado a 1000°C a diferentes tiempos y los cambios de color observados.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

El cambio de color del residuo a un tono verde es típico de los compuestos de Cr(III) hizo pensar en la posible reducción del residuo y formación de óxidos de Cr (III). Sin embargo esta hipótesis fue desechada por que el residuo se formó bajo condiciones muy oxidantes y en medio básico, y pH del experimento también fue básico, la reducción del cromato es muy improbable ($E_o = -0.13$).

Para investigar el origen del cambio de color se realizó un experimento complementario, que consistió en calcar dos muestras de cromato de sodio puro durante 12 h a 1000°C. El cromato de sodio se fundió y solidificó (p.f 392°C), formando una capa cristalina de diferente color en cada cápsula. En la cápsula que se dejó enfriar dentro de la mufla el sólido era de color naranja, y solamente en la orilla se observó la formación de cristales verdes; mientras que la cápsula que se enfrió rápidamente bajo las condiciones de temperatura y humedad del laboratorio, la mayor parte de la superficie era verde. Estos resultados evidencian la posible formación de un compuesto de Cr (VI) de color verde, posiblemente un complejo hidratado.

2.3. Elección de la solución extractante

A fin de evaluar el medio óptimo para la extracción del Cr(VI) se realizaron extracciones en medio alcalino, neutro y ácido comparando la cantidad de Cr(VI) extraído.

| No. de extracción | Medio | pH | E° (V) | % de Cr(VI) Extraído |
|-------------------|----------|------|--------|----------------------|
| 1 | Neutro | 7.85 | 0.192 | 6.56 |
| | Alcalino | 13.5 | -0.110 | 5.73 |
| | Ácido | 0.65 | 0.659 | 7.86 |

Tabla 8. Cantidad de cromo hexavalente extraído con tres soluciones extractantes: agua desionizada, NaOH 1M, y H₂SO₄ 1M.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la tabla 8 se puede ver que el medio con el cual se extrae mayor de cromo hexavalente durante las extracciones secuenciales, es el ácido con 7.86% del residuo en el total de las extracciones, seguido del medio neutro con 6.56%, y en ultimo lugar el medio alcalino con un 5.73%. Como los rendimientos de extracción no son considerablemente diferentes entonces, en los experimentos subsecuentes se decidió utilizar los tres extractantes para evaluar la viabilidad de su uso.

2.4. Optimización de la relación agua : residuo

Se determinó la cantidad de agua por gramo de residuo que permitiera extraer la mayor cantidad de cromo hexavalente y también que ésta cantidad de extractante fuera conveniente para su manejo en cantidades industriales.

| Experimento | Relación residuo: Agua | Tiempo agit/rpm | % Cr(VI) extraído |
|-------------|------------------------|-----------------|-------------------|
| 1 | 1:1.5 | 1h/200rpm | 4.71 |
| 2 | 1:2.0 | 1h/200rpm | 5.92 |
| 3 | 1:2.5 | 1h/200rpm | 5.53 |
| 4 | 1:3.0 | 1h/200rpm | 5.69 |
| 5 | 1:3.5 | 1h/200rpm | 5.66 |
| 6 | 1:5.0 | 1h/200rpm | 5.96 |

Tabla 9. Efecto de la cantidad de agua para extracción sobre el porcentaje de cromo extraído del residuo.

De acuerdo a la tabla 9, aún cuando desde la relación 1:2.0 residuo: agua se obtiene una mayor cantidad de cromo hexavalente recuperado, a nivel laboratorio resulta difícil su disposición, al manejar volúmenes tan pequeños. Por tanto se decidió trabajar con una cantidad mayor de agua que facilite su separación.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La relación residuo: extractante mas adecuada para trabajar es 1:5.0. Bajo estas condiciones se garantiza que se recuperará la mayor cantidad de cromo hexavalente y se facilitará el manejo posterior de los productos y residuos finales obtenidos.

A nivel industrial podría trabajarse con una relación menor de residuo: extractante, debido a que al manejar lotes con peso elevado, se observa un efecto de presión de la capa superior de residuo sobre las capas inferiores del residuo.

2.5. Optimización del tiempo de extracción de Cr(VI)

Se determinó el tiempo óptimo de extracción que permitiera extraer la mayor cantidad de cromo hexavalente y que justificara un tiempo de agitación grande. En la tabla 9 se presentan los resultados obtenidos en este experimentos, donde se observa que a tiempo de extracción de 1h se ha extraído 6.7% de cromo hexavalente del residuo, usando como solución extractante agua (tabla 10).

| Tiempo de extracción (h) | 0 | 0.5 | 1 | 2.5 | 3 | 3.4 | 4 | 5 | 6 | 8 | 15 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| %Cr extraído | 1.33 | 6.20 | 6.68 | 6.72 | 6.93 | 6.98 | 7.20 | 7.49 | 7.56 | 7.69 | 7.95 |

Tabla 10. Efecto del tiempo de agitación en la cantidad de cromo extraído del residuo, utilizando como extractante agua desionizada.

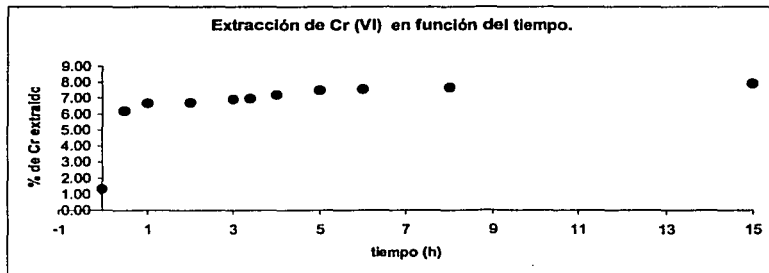


Figura 3. Concentración de cromo extraído en función del tiempo de agitación.

En la figura 3 se observa que al tiempo de una hora se obtienen altos rendimientos en la extracción, y aún cuando el residuo se mantiene en agitación durante 15 horas no llega a extraerse más del 7.95% de cromo hexavalente.

Para fines industriales resulta más conveniente dejar la agitación una hora y obtener un rendimiento de 6.68% y en caso de desear extraer una mayor cantidad de cromo hexavalente puede pensarse en una segunda extracción, pues dos extracciones secuenciales resultan más económicas energéticamente que 15 horas de extracción.

2.6. Extracción secuencial del Cr (VI) del residuo

Con el propósito de evaluar la eficiencia de las extracciones secuenciales se realizaron con los tres extractantes mencionados, y la relación óptima residuo:agua (1:5), y al tiempo de agitación óptimo (1h).

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

| No. de Extracción | Medio | pH | E° (V) | % de Cr(VI) Extraído |
|-------------------|----------|-------|--------|----------------------|
| 1 | Agua | 7.85 | 0.192 | 6.56 |
| | Alcalino | 13.5 | -0.11 | 5.73 |
| | Ácido | 0.65 | 0.659 | 7.86 |
| 2 | Agua | 7.72 | 0.184 | 1.06 |
| | Alcalino | 13.4 | -0.017 | 1.23 |
| | Ácido | 0.44 | 0.768 | 1.19 |
| 3 | Agua | 7.54 | 0.174 | 1.03 |
| | Alcalino | 13.4 | 0.102 | 1.64 |
| | Ácido | 0.5 | 0.804 | 0.88 |
| 4 | Agua | 7.42 | 0.172 | 0.43 |
| | Alcalino | 13.31 | 0.128 | 0.16 |
| | Ácido | 0.4 | 0.805 | 0.29 |
| 5 | Agua | 7.3 | 0.172 | 0.12 |
| | Alcalino | 13.41 | 0.09 | 0.2 |
| | Ácido | 0.5 | 0.775 | 0.04 |

Tabla 11. Cromo hexavalente extraído con tres diferentes extractantes en cinco etapas de extracción secuencial.

En la tabla 11 se puede ver que el medio con el cual se extrae mayor de cromo hexavalente durante las extracciones secuenciales, es el ácido con 10.2% del residuo en el total de las extracciones, seguido de la extracción con agua desionizada con 9.2%, y en ultimo lugar el medio alcalino con un 8.96%.

En medio ácido en la primera extracción se alcanza un rendimiento alto debido a la formación de especies solubles tales como el cromato de sodio y el dicromato

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

de sodio, a valores de pH ligeramente básico (8-9%) precipitan hidróxidos de aluminio que pudieran estar reteniendo cromatos, en las extracciones subsiguientes se continúa separando cromato pero con rendimientos menores debido a que la mayor parte del cromato soluble se separó en la primera etapa.

En el caso de extracción con agua desionizada se extrae el cromo hexavalente que está soluble, al valor de pH al cual se extrae no se encuentran disueltos compuestos de aluminio, por lo cual la cantidad de cromo hexavalente extraído es menor que para el caso del ácido, en las extracciones subsiguientes se lleva a cabo la desorción del cromo hexavalente de los compuestos que lo contienen.

Si lo que se desea es extraer la mayor cantidad de cromo hexavalente se debe elegir el medio ácido, sin embargo, es necesario evaluar los productos para la elección del medio adecuado para la extracción.

Para fines prácticos resulta más conveniente realizar tres extracciones secuenciales, ya que aumenta considerablemente la cantidad de cromo hexavalente en comparación con una sola etapa de extracción.

Por otra parte, no conviene realizar más de tres extracciones ya que aumenta el volumen de extractante y no se mejora significativamente la extracción de cromo

hexavalente. Esto a nivel industrial ocasionaría más problemas, debido al volumen de extracción que se manejaría.

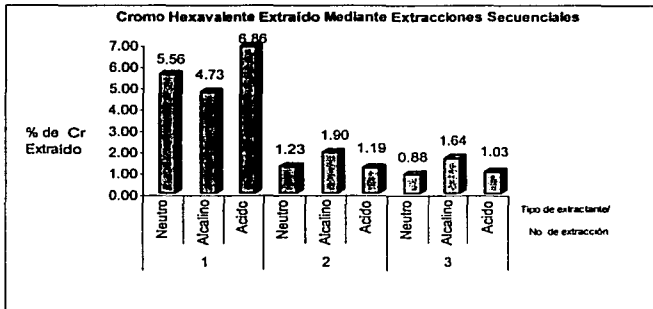


Figura 4. Porcentaje de Cromo hexavalente extraído del residuo en tres etapas y con tres diferentes valores de pH.

Considerando los resultados obtenidos en esta etapa, en la figura 4, se muestra que las condiciones más apropiadas para recuperar cromo hexavalente son: tiempo de extracción: 1h, relación residuo : extractante 1:5.0, tres extracciones secuenciales y usando como solución extractante agua desionizada.

2.7. Recirculación del extracto en diferentes lotes de residuo

Con la finalidad de obtener un extracto concentrado de cromo hexavalente. Se realizó la extracción de cromo hexavalente del residuo por recirculación del extractante en diferentes lotes de residuo.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Posteriormente se evaluaron las virtudes que pudiera poseer el concentrado para utilizar este proceso como un método de recuperación del cromo hexavalente del residuo.

Este experimento también se realizó utilizando tres tipos diferentes de extractantes que fueron los mismos utilizados en las extracciones secuenciales.

| No de lote | Conc. En Extracto (ppm) | | |
|------------|-------------------------|-------|----------|
| | Neutro | Ácido | Alcalino |
| 1 | 12499 | 13310 | 11423 |
| 2 | 30221 | 30682 | 25864 |
| 3 | 34955 | 34199 | 31932 |
| 4 | 38774 | 38821 | 38962 |

Tabla 12. Concentración del extracto en partes por millón de cromo hexavalente a medida que recircula la solución extractante en 4 lotes diferentes de residuo.

Con este proceso se obtienen extractos con una gran cantidad de cromo hexavalente que puede integrarse al proceso de manufactura que emplea la empresa.

Como puede observarse en la tabla 12, la mayor concentración de cromato de sodio se obtiene con el extractante ácido en las recirculaciones iniciales, pero al final del proceso de recirculación se observa que resulta indistinta la solución extractante que se utilice pues después de recircular el extracto por cuatro lotes de residuo se observa una concentración similar en las tres soluciones extractantes.

Se extrajo una mayor cantidad de cromato en las primeras recirculaciones a un pH bajo (figura 5) debido a la alta solubilidad que poseen los cromatos a pH ácido, aunque gradualmente la cantidad de cromo hexavalente extraído se igualó en para los tres diferentes tipos de extractante.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

El hecho de que la concentración de cromo hexavalente en los extractos sea similar, sugiere que la cantidad extraída por los tres métodos puede ser la concentración total de cromo hexavalente soluble del residuo, utilizando este método, pues como se mencionó anteriormente, la solubilidad del cromato de sodio es de 85.7%.

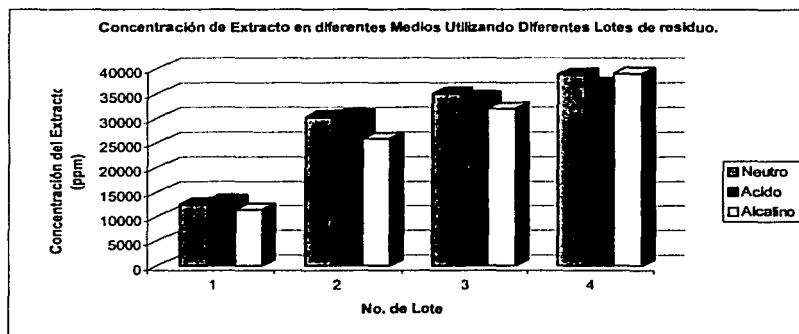


Figura 5. Concentración de cromo hexavalente en el extracto al recircularlo por diferentes lotes de residuo.

La cantidad de cromo hexavalente no puede cuantificarse en función de porcentaje de residuo, pues no se sabe con certeza cuanto se extrajo de cada lote de residuo, es por esto, que debe realizarse una cuantificación de la cantidad de cromo hexavalente remanente en el residuo final, para ver la efectividad de este método en la disminución de toxicidad del residuo por la recuperación de cromo hexavalente, así como la factibilidad de implementación de este método de recuperación del cromo hexavalente.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

El mejor medio extractante es agua, pues aún cuando la concentración del extracto no es la más alta, al pH al cual se lleva a cabo la extracción (7.8 aproximadamente) el producto teóricamente no debe de contener muchas impurezas de otros metales como el aluminio que también está presente en el residuo.

Aún cuando el licor concentrado obtenido con este proceso resulta atractivo debido a que podría integrarse al proceso de producción de cromato de sodio por parte de la empresa, al presentar una alta concentración de cromato de sodio; resulta conveniente realizar la recirculación en 3 lotes, pues la cantidad de cromo extraído en los últimos lotes comienza a disminuir, a medida que el extractante se satura. Al disminuir gradualmente la cantidad de cromo hexavalente extraída del residuo, el residuo final generado por este método presentará una mayor concentración de cromo hexavalente.

Al realizar la recirculación del extractante, los lotes de residuo utilizados, quedan con una mayor concentración de cromo hexavalente, que en el caso de los residuo finals de las extracciones secuenciales, por lo que estos residuos requieren nuevamente otra extracción y es posible que requieran incluso una tercera extracción secuencial. Entonces se podría combinar extracciones secuenciales con reconcentración.

Aún cuando no se realizó experimentalmente, la combinación de extracción secuencial y recirculación del extracto, podría ser útil con el objeto de extraer la mayor cantidad de cromo hexavalente, obteniendo licores con altas

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

concentraciones y residuo final con concentraciones mínimas de cromo hexavalente, consiguiendo de esta manera hacer más eficiente el método.

2.8. Extracciones Mixtas

En algunos casos resulta conveniente realizar extracciones utilizando 2 extractantes de diferente pH, puesto que al cambiar el pH las especies presentes pueden aumentar su solubilidad. En la tabla 11 se muestran los resultados obtenidos.

| Tipo de Extracción | % de Cr(VI) extraído 1ª etapa | % de Cr(VI) extraído 2ª etapa | % de Cr(VI) extraído Total |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Alcalina-Ácida | 5.8 | 3.1 | 8.9 |
| Ácida-Alcalina | 7.8 | 1.7 | 9.5 |
| Ácido-Neutro | 6.96 | 1.97 | 8.94 |

Tabla 13. Extracciones mixtas utilizadas en la recuperación de cromo hexavalente del residuo.

En la tabla 13 se observa una mayor recuperación de cromo hexavalente a un pH ácido seguido por una extracción a pH alcalino; no obstante, se observa que las tres extracciones mixtas consiguen rendimientos de cromo hexavalente extraído total similares.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La cantidad de cromo hexavalente extraído del residuo mediante extracciones mixtas fluctúa entre 8.9-9.5% (figura 6) del total del residuo. Este valor es similar a los obtenidos en las extracciones secuenciales, que se encuentran entre 8.3-9.4% del total del residuo.

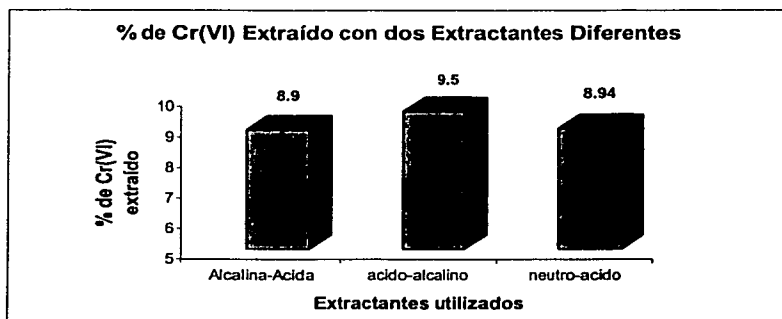


Figura 6. Rendimientos totales de extracción obtenidos mediante extracciones secuenciales del residuo.

Con estos experimentos, se observa que aún cuando el residuo presenta una cantidad de cromo de aproximadamente 11% del total del residuo, como máximo se puede recuperar alrededor del 80% en forma de cromo hexavalente soluble mediante extracción mixta, con lo que se observa que este método no presenta rendimientos mayores a los obtenidos con las extracciones secuenciales.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Adicionalmente, al utilizar 2 extractantes el producto obtenido tendrá una pureza menor pues, con el uso de dos soluciones extractantes con diferente pH cada una en cada una de las etapas de extracción se solubilizaran diferentes compuestos, lo cual se reflejará en un producto con mayor cantidad de compuestos, que al utilizar un solo extractante, la mayor parte de estos compuestos serán impurezas. Lo cual representa una desventaja pues se desea obtener un producto con altos rendimientos de extracción y con la mayor pureza posible; el método no supera las características que presentan las extracciones secuenciales, en cuanto a pureza y extracción de cromo hexavalente.

2.9. Evaluación y rendimiento de los métodos

Para discernir sobre las condiciones más propicias para extracción del cromo se requiere la caracterización de los productos obtenidos de las extracciones, para de esta forma comparar compuestos en cada producto y pureza de los mismos.

Los extractos se analizaron en base seca una vez que se evaporó el extracto a una temperatura de 40°C durante 5 horas.

2.9.1. Caracterización de los productos obtenidos de los diversos tratamientos

2.9.1.1. Análisis cualitativo.

Los componentes que se obtienen por Difracción de Rayos X, de los productos provenientes tanto de extracciones secuenciales como de recirculación del

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

extracto son los mismos para cada tipo de extractante y se encuentran sintetizados en la tabla 14.

| Compuesto | Alcalino | Ácido | Neutro |
|---|----------|-------|--------|
| $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Na_2SO_4 | ✓ | ✓ | ✓ |
| Na_2CrO_4 | | | ✓ |
| SiO_2 | ✓ | | |

Tabla 14. Compuestos encontrados en el extracto seco obtenido de las extracciones del residuo mediante Difracción de Rayos X.

La composición de los productos es muy similar, y al mismo tiempo favorable para su incorporación en los procesos realizados por la compañía pues el sulfato de sodio es un intermediario formado durante la manufactura del sulfato de cromo, por lo que no se considera un contaminante si el producto obtenido se piensa incorporar al proceso de manufactura de sulfato de cromo.

El método de difracción de rayos X, se fundamenta la incidencia de electrones que emergen de la muestra, estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones (Apéndice B), es posible detectar estructuras de compuestos, cuando las moléculas de los compuestos, presentan características de cristales, si las moléculas son amorfas, el equipo no detecta las moléculas, esta es una de las limitantes de ésta técnica aún cuando éstas se encuentren presentes. Motivo por el cual no es posible detectar hidróxidos amorfos de aluminio, pues estos compuestos no poseen una estructura cristalina definida.

De acuerdo a la química de los hidróxidos de aluminio es posible explicar la mayor cantidad de éstos en las extracciones en medio ácido, como estos son amorfos no se detectaron en los análisis de difracción de rayos X.

2.9.1.2. Análisis cuantitativo

De acuerdo a los análisis cuantitativos por espectroscopia de fluorescencia de rayos X, (tabla 15) el método más propicio para la recuperación de cromo hexavalente es con extractante de pH neutro, pues, aún cuando con soluciones ácidas se obtienen mayores rendimientos de recuperación de cromo hexavalente, los productos obtenidos a pH ácido presentan una pureza menor, asimismo de resultar más económico el agua que soluciones acidificadas, o alcalinas, además a pH ácidos (2-4) o ligeramente alcalinos (8-9) es posible solubilizar aluminatos que contaminarían el producto y sería muy difícil incluir estas soluciones a algún proceso de manufactura de sales de cromo de los que se manejan en la planta, pues contaminarían los procesos.

Así a pH neutro se garantiza la separación máxima de cromo y aluminio, quedando en la fase líquida y en la fase sólida cada uno respectivamente, por lo que el producto obtenido por extracciones secuenciales posee un rendimiento alto y una gran pureza.

| Elemento | Producto obtenido a pH ácido (%) | Producto obtenido a pH neutro (%) | Producto obtenido a pH alcalino (%) |
|----------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| O | 52.1 | 48.9 | 49.5 |
| Na | 18.9 | 26.8 | 18.35 |
| Al | 1.8 | 0.2 | 1.5 |
| Si | 0.4 | 0.1 | 0.2 |
| S | 7.3 | N.D. ^a | 4.5 |
| K | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Cr | 6.1 | 11.8 | 5.6 |

Tabla 15 Principales elementos obtenidos por Fluorescencia de rayos X que conforman los productos obtenidos de la recuperación de cromo del residuo por extracciones secuenciales y recirculación del extracto.
^aNo se utilizó estándar de este elemento durante la determinación para esta muestra.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Considerando que la cantidad de cromo del producto se encuentre en forma de cromato de sodio, se calcula la cantidad presente en cada uno de los productos obtenidos.(tabla 17)

| | Alcalino | Ácido | Neutro |
|--|----------|-------|--------|
| % de Na_2CrO_4 en extracto | 39.2 | 42.7 | 82.6 |

Tabla 16. Cálculo de Na_2CrO_4 en el extracto seco de los productos a partir de los resultados de los análisis de Fluorescencia obtenidos de la recuperación de cromo hexavalente del residuo.

De manera paralela a este análisis, se determinó la pureza de los productos obtenidos expresada como porcentaje de cromato de sodio por polarografía diferencial de pulsos, con este análisis se corroboró que los productos obtenidos usando como extractante agua son de una pureza mayor a los obtenidos con soluciones alcalinas. (tabla 17) para el caso del extracto seco proveniente de la solución ácida no se detectó cromo hexavalente por el tratamiento a la muestra, pues al extraer el agua del extracto a alta temperatura el cromo hexavalente se redujo a cromo trivalente.

| | Alcalino | Ácido | Neutro |
|--|----------|-------|--------|
| % de Na_2CrO_4 en extracto | 48.05 | N.D. | 52.48 |

Tabla 17. Cuantificación de Na_2CrO_4 en el extracto seco obtenido de las extracciones de cromo hexavalente del residuo por polarografía diferencial de pulsos.

2.10. Caracterización del residuo final obtenido de diversos tratamientos del residuo

En esta etapa se realizó una evaluación de la composición y toxicidad del residuo final obtenido después de los diversos tratamientos a los que se sometió el residuo mediante estudios de caracterización.

2.10.1. Análisis cualitativo

El residuo final obtenido después de la extracción secuencial en diferentes medios se sometió a un estudio de difracción de rayos X. Los compuestos obtenidos con esta técnica se presentan en la tabla 18.

| Compuesto | Alcalino | Ácido | Neutro |
|---|----------|-------|--------|
| $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | ✓ | ✓ | ✓ |
| $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ | ✓ | | |
| Na_2SO_4 | ✓ | ✓ | |
| SiO_2 | | ✓ | ✓ |

Tabla 18. Compuestos encontrados en el residuo al someter muestras de residuo a estudios de Difracción de Rayos X.

En estos resultados nuevamente no se observan los compuestos derivados de aluminio y vanadio que se esperan, estén presentes en el residuo final; hidróxidos y vanadatos respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, una limitante que presenta la técnica de difracción de rayos X es que únicamente detecta compuestos con estructura cristalina.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.10.2. Análisis cuantitativo.

Al residuo final obtenido del tratamiento de extracciones secuenciales se le sometió a un estudio de espectroscopia de fluorescencia de rayos X (tabla 18) para evaluar la cantidad de cromo que aún presenta el residuo.

| Elemento | Residuo final obtenido a pH ácido (%) | Residuo final obtenido a pH neutro (%) | Residuo final obtenido a pH alcalino (%) |
|----------|---------------------------------------|--|--|
| O | 44.0 | 56.2 | 57.5 |
| Na | 2.9 | 1.0 | 4.8 |
| Al | 8.5 | 14.6 | 11.5 |
| Si | 5.2 | 5.8 | 8.3 |
| S | 0.6 | 0.13 | N.D. |
| K | 0.4 | 0.36 | 0.5 |
| Cr | 1.4 | 2.95 | 2.35 |

Tabla 19. Principales elementos obtenidos por Fluorescencia de rayos X que conforman los residuo finals obtenidos de la recuperación de cromo del residuo.

Los porcentajes de elementos en el residuo final no deben compararse con los valores encontrados para el residuo, a manera de ejemplo, el porcentaje determinado de aluminio en el residuo final es mayor al determinado en el residuo, debido a que se ha extraído la mayor cantidad posible de cromo, mientras que se ha dejado en el sólido casi la totalidad de aluminio, incrementando de esta forma el porcentaje de aluminio en el residuo final.

Es importante enfatizar que aún cuando el residuo final presenta aún altas cantidades de cromo total (tabla 19), éste no se encuentra en su totalidad en forma disponible, para cuantificar el cromo hexavalente disponible que aún presenta se sometió el residuo final a extracción alcalina de cromo hexavalente.

5.5.3 Toxicidad del residuo final

La evaluación de la toxicidad del residuo final se realizó mediante el método de extracción alcalina de Cr (VI) citado por la EPA(Método 3060 A), obteniéndose los resultados citados en la tabla 20.

| | Alcalino | Ácido | Neutro |
|-------------------------------|----------|-------|--------|
| % de Cr(VI) en residuo | 0.95 | 0.86 | 1.44 |

Tabla 20. Contenido porcentual de cromo hexavalente presente en el residuo final obtenido de extracciones secuenciales para la recuperación de cromo hexavalente del residuo.

Los valores presentados en la tabla 20 son menores a los valores obtenidos por el estudio de fluorescencia de rayos X, por lo que probablemente el cromo hexavalente que no se logra determinar por polarografía está encapsulado en compuestos amorfos de hidróxidos de aluminio, en el interior del residuo; motivo por el cual no se determinan por la técnica de polarografía diferencial de pulsos.

El residuo presenta una cantidad de 0.5-1.5% de cromo del total del residuo no detectable mediante polarografía, que de acuerdo a la caracterización del residuo rico en cromo y aluminio, se encuentra como cromo hexavalente, la cantidad de cromo no detectable puede encontrarse atrapada en compuestos amorfos de aluminio, o en intersticios dentro del residuo, dificultando la extracción del mismo, aún cuando el tamaño de partícula del residuo es de 74 mesh.

Estas cantidades de cromo hexavalente no se pueden extraer por los métodos empleados debido a la poca disponibilidad en que se encuentran, ya sea al estar dentro de la matriz del residuo es posible que no se puedan solubilizar mediante los métodos empleados, por lo cual no se pueden extraer, Otra posible explicación puede ser que se encuentre el cromato de sodio atrapado en compuestos de aluminio amorfos.

Para el caso de la extracción secuencial en medio ácido, se encuentra la menor cantidad de cromo hexavalente remanente en el residuo final, lo cual puede atribuirse a la redisolución de hidróxidos de aluminio amorfos, que al ser solubles, permiten la liberación del cromato de sodio que pudiera encontrarse atrapado en estos compuestos.

Los residuos finales generados por extracción secuencial aún presentan una alta cantidad de cromo hexavalente (alrededor del 1%); es recomendable que una vez realizada la recuperación del cromo el residuo final sea estabilizado con la técnica desarrollada en un trabajo previo (García, 1999) y cuyo montaje ya se tiene instalado en la compañía.

Adicionalmente se determinó cromo hexavalente en los residuos finales obtenidos de la recirculación de residuo, los valores obtenidos en estos casos resultan desfavorables como único tratamiento de recuperación de cromo, para los

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

propósitos de tratamiento del residuo, pues presentaban una gran cantidad de cromo después del tratamiento. (tabla 21)

| No. de lote | Medio | Alcalino | Ácido | Neutro |
|-------------|-------|----------|-------|--------|
| 2 | | 3.6 | 2.9 | 3.0 |
| 3 | | 4.7 | 3.2 | 4.2 |
| 4 | | 6.2 | 5.5 | 5.7 |

Tabla 21. Contenido de cromo hexavalente en los residuo finals obtenidos de la recirculación de extracto en el residuo.

Los residuos finales después de la recirculación de extracto presentan grandes cantidades de cromo hexavalente y en el caso de la última recirculación se logra una recuperación con bajos rendimientos de cromo hexavalente; por lo que no se ha minimizado la toxicidad de este residuo.

Una posible tercera alternativa es la extracción secuencial acoplada con recirculación del residuo, en este caso se optimizaría la cantidad de extractante utilizada, garantizando la mayor extracción de cromo hexavalente posible.

El uso de extractante neutro (agua) posee las siguientes ventajas sobre los extractantes alcalino y ácido que también se analizaron en el presente estudio:

- Se obtienen productos con alta pureza.
- El extractante no reacciona con compuestos del residuo.
- No se extraen grandes cantidades de otros compuestos que pudieran interferir con los procesos a los cuales podría integrarse el producto.
- Es económico

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Por las razones anteriormente expuestas se eligió el método de extracciones secuenciales usando como extractante agua para la recuperación de cromo hexavalente del residuo.

La siguiente fase se llevará a cabo únicamente usando como extractante agua de la llave para verificar la factibilidad del escalamiento.

2.12. Evaluación de la factibilidad de escalamiento de los proceso a nivel piloto

Una vez que se han analizado los rendimientos obtenidos en los tres diferentes medios ocupados durante la etapa anterior del presente trabajo, se decidió continuar trabajando con agua, como extractante a pH neutro a nivel piloto en un reactor.

El proceso de extracciones secuenciales se considera apropiado por poseer altos rendimientos y por ser factible la integración de los productos en los procesos de producción de la compañía (el producto obtenido se puede integrar al proceso de producción de sulfato de cromo).

5.6.1.1. Extracciones secuenciales

Se realizó el experimento conservando la relación residuo : extractante utilizada a nivel laboratorio 1:5, así como el tiempo de agitación óptimo que es de 1h.

| No de Extracción | % de Cr extraído del residuo | |
|------------------|------------------------------|--------|
| | Laboratorio | Piloto |
| 1 | 5.56 | 6.79 |
| 2 | 1.23 | 1.32 |
| 3 | 0.88 | 0.37 |
| 4 | 0.43 | 0.15 |
| Total | 8.1 | 9.63 |

Tabla 22. Comparación de los rendimientos obtenidos en dos escalas de proceso para extracciones secuenciales con agua.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la tabla 22 se observa que resulta una mayor extracción de cromo hexavalente a nivel piloto (reactor) que para el caso de nivel laboratorio (microescala), lo cual se puede atribuir al uso de agitación con propela, que permite una mayor área de contacto entre el residuo y el extractante, por lo que la extracción presenta mayores rendimientos.

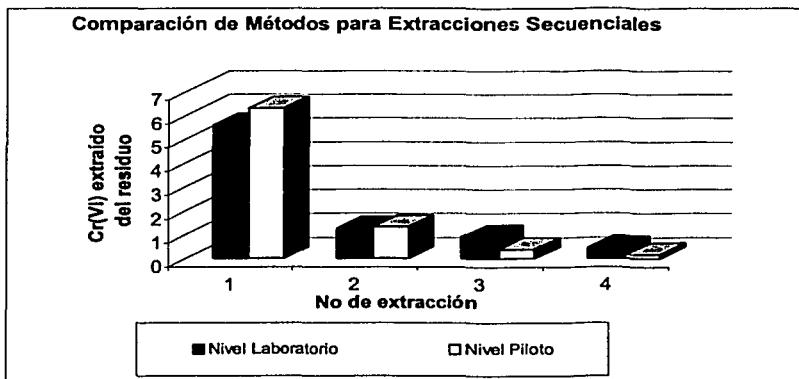


Figura 7. Rendimiento de cada una de las etapas de extracción secuencial en el estudio de factibilidad de escalamiento del proceso.

Aún cuando en esta etapa de la investigación se utilizaron cuatro fases de extracción (figura 7), se obtienen rendimientos bastante aceptables, lográndose separar una cantidad de cromo hexavalente bastante aceptable de 9.63%, la diferencia entre este valor y el obtenido en la tabla 19 estriba en la realización de

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

la 5ª extracción secuencial dejando a consideración de la compañía la factibilidad de su realización.

El residuo final queda con una cantidad de cromo hexavalente de aproximadamente 1%, el cual se puede someter al proceso de estabilización (García, 1999) disminuyendo así su toxicidad.

Con estos valores es posible afirmar que el mejor método para la recuperación de cromo hexavalente es mediante tres extracciones secuenciales con extractante de pH neutro.

El espacio que destine la compañía para la recuperación de cromo del residuo rico en cromo y aluminio debe estar alejada de cualquier otro proceso de la compañía, con el fin de evitar posibles contaminaciones.

El lugar destinado para la recuperación del cromo deberá ser de dimensiones suficientes que permitan el libre tránsito sin que haya aglomeración de personal ni equipo.

Respecto al proceso a nivel industrial, este requiere equipo sencillo, de fácil adquisición, y su instalación no sería muy costosa, e incluso podría acondicionarse

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

equipo que esté previamente en la planta y que no sea utilizado dentro de algún proceso.

Como se vio anteriormente es recomendable llevar a cabo tres extracciones secuenciales; la planta de recuperación de cromo deberá contar con una tina de fondo falso donde se llevará a cabo la lixiviación del residuo, similar a la que utiliza el proceso en la generación del residuo rico en cromo y aluminio.

El residuo inicialmente se deberá someter a un proceso de molienda a un tamaño de 74 mesh, puede utilizarse el molino que se utiliza en el proceso de estabilización del residuo salino. (página 10)

Enseguida, el residuo se podría transportar en una tina de fondo falso donde podrá llevarse a cabo la lixiviación. Esta tina deberá contar con una entrada que permita una distribución rápida y uniforme del extractante y una salida tal, que facilite la decantación del residuo.

La agitación dentro de la tina puede ser fija o móvil, en el primer caso estará en la parte inferior de la tina y se llevará a cabo con la ayuda de una propela que quedará cubierta del residuo durante la etapa de reposos para la posterior separación del residuo.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Por otra parte, la propela también podría ser móvil; se introducirá durante la lixiviación del residuo y posteriormente podrá separarse durante la etapa de reposo para poder separar el extracto del residuo.

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

El residuo contiene, de acuerdo a los estudios de DRX: Al_2O_3 , Na_2SO_4 , SiO_2 , Na_2CrO_4 , $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$, $(\text{Mn,Mg})_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$, $(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$, MVO_4 . Por FRX: O(46%), Na(13%), Al(12%), Cr(12%), Si(7%), S(2%). Por IR: Al_2O_3 , Na_2SO_4 , SiO_2 , Na_2CrO_4 . Por AA: Al(12%), Cr(12%).

El estado de oxidación más probable del cromo en el residuo es (VI), ya que la única evidencia de la presencia de Cr (III) es la formación de un color verde durante el calentamiento, mismo que presentan las sales de cromatos puras sujetas a las mismas condiciones.

De los parámetros analizados se encontró que las mejores condiciones de recuperación del residuo son: relación sólido:agua desionizada 1:5, 1h de agitación a 250 rpm y tres extracciones secuenciales. Bajo estas condiciones se logró una recuperación del 85% del cromo presente en el residuo. A nivel laboratorio, en un reactor de 1L la extracción permitió recuperar hasta el 95% del cromo total en el residuo.

El método de extracciones secuenciales con agua posee las siguientes características:

3. CONCLUSIONES

- No representa fuertes inversiones, pues sólo ocupa agua y tinajas en las cuales se lleve a cabo la lixiviación.
- No contiene soluciones contaminantes que presenten mayores problemas, no interfieren en caso de que el producto se incorpore al proceso de manufactura de dicromato de sodio.
- Presenta una alta pureza.
- Podría ser comercializado directamente con clientes que requieran productos con cromato y sulfato de sodio, evitando así comprar los dos productos por separado.
- No requiere de equipos caros que aumenten los costos de tratamiento del residuo.

Se evaluó la pureza de los extractos evaporados que contienen el cromo recuperado mediante extracciones secuenciales encontrándose que el producto contiene 82% de Cr(VI) expresado como Na_2CrO_4 .

La evaluación de la toxicidad del residuo final generado de la recuperación del Cr(VI) del residuo original, se realizó usando el método de extracción alcalina de Cr(VI) de la EPA (3060A), el residuo final generado contiene 1.44% de Cr(VI).

3. CONCLUSIONES

El residuo generado durante la recuperación de Cr (VI) debe ser estabilizado mediante su reducción a Cr (III)

Es necesario estudiar de manera más detallada compuestos que disminuyen la pureza del cromo recuperado como vanadatos de metales.

Se recomienda experimentar el efecto de adición de sales como sulfato de sodio al residuo, lo que pudiera permitir, por efecto salino obtener mayores valores de recuperación del cromo en cada lixiviación.

En el presente documento se estudiaron las condiciones primarias requeridas para la recuperación del cromo hexavalente del residuo. Pero es necesario escalar el proceso en una planta piloto de al menos 1Ton/lote de capacidad.

Una vez recuperada la totalidad del cromo hexavalente del residuo es muy factible pensar en la recuperación del aluminio (12%) como sulfato u óxido.

BIBLIOGRAFÍA

Ajmal, M.; Rao, R. A. K.; Siddiqui, B. A. *Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes*. Water Res. 1996, 30

British Geological Survey, Comisión Nacional del Agua, Universidad Autónoma de Chihuahua. *Effects of wastewater reuse on urban groundwater resources, León, México. Phase I Report -July 1994*. British Geological Survey. Gran Bretaña, 1994. Pp.4.1, 5.4.

Buerge I.,J.,; Hug S.,J. 1997; *Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II)* Environmental Science & Technology 31, 1426-1432

Del Moral Palacio, L. E. *Diseño de una planta piloto para procesar residuos de la planta de Cromatos de México*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México 1991.

Diario Oficial de la Federación 22 de octubre, 1era sección. Órgano del Gobierno Constitucional de los Estados Unidos Mexicanos. *Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental*, México DF 1993

Friberg,L.; Nordberg, G.; Vouk, V. *Handbook on the toxicology of metals*. Segunda ed. Elsevier. Holland, 1990. Pp. 35 - 78

García A, C.L. Hernández *Estabilización de un residuo rico en cromo hexavalente* Tesis de Licenciatura; Facultad de Química UNAM México 1998.

Gutiérrez M.E., Bazúa E.R., González, M.L. y Villalobos, M., *Estabilización y Fabricación de ladrillos*, en Premio Nacional SERFIN. El Medio Ambiente, Futura editores, SA de CV, Villa Nicolás Romero, Mex., 1991, p 19-20

González González. M.,L., *Estudio del residuo estabilizado de Cromatos de México SA para su posible utilización en la fabricación de ladrillos*. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México 1990

Gutiérrez Ruiz, M. E. (compiladora) *Estudio de caso: Cromatos de México*. UNAM., México 1987.

Gutiérrez Ruiz, M. E.; Bocco-Verdinelli, G., Castillo Blum, S. E. *Contaminación por cromo en el norte de la ciudad de México. Un enfoque interdisciplinario*. Sobretiro del Boletín del Instituto de Geografía . Núm 16 UNAM., México 1986.

Gutiérrez Ruiz M. E. (1996). *Tecnología para la disminución de riesgos en manejo de desechos peligrosos*. II La Relativa a las actas del Simposio sobre riesgos naturales e inducidos en los grandes centros urbanos de América Latina. Serie Scienza, No. 6, pp. 202-218.

Gutiérrez Ruiz, M. E.; Castillo Blum, S. E., Bocco-Verdinelli, G. *Contaminación por cromo en el monitoreo y evaluación del cementerio industrial de Cromatos de México S. A., en Tultitlán Edo. de México.*, Primera etapa. Instituto de Geografía y Facultad de Química UNAM., México 1985

Jonson, C., A., ; Sigg, L., Lindauer, U., *Methods for the examination of water and wastewater* Limnol. Oceanogr, 1992, 37, 315-321

Katz, S.A.; Salem, H. *The Biological and environmental chemistry of chromium*; VCH: New York, 1994

Kirk - Othmer. *Encyclopedia of chemical technology*. Vol. 20. John Wiley & Sons. Estados Unidos de América, 1978. Pp. 1 - 37.

Korolewicz, T.; Turek, M.; *Speciation and removal of zinc from composted municipal solid wastes* Environ. Science & Technology, v. 35 Issue 4, p810,

Lester, J.N., *Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes* en Sources Analysis, and Legislation, CRC Press, Inc., Boca Ratón, Florida EUA, 1987.

Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans Vol 49. Chromium, Nickel and Welding, International Agency on the Research of Cancer: Lyon , France, 1990

Norma Mexicana NMX-AA-4401981 "Análisis de agua. - Determinación de cromo hexavalente. - (Método colorimétrico)". Diario Oficial de la Federación. México, 1981.

Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL/93, que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación. México, 1993.

Norma Oficial Mexicana NOM-053-ECOL/93, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación. México, 1993.

Nourbakhsh, M.; Sag, Y.; Ozer, D.; Aksu, Z.; Kutsal, T.; Caglar, A. *A comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial waste*

waters. Proc. Biochem. 1994, 29, 1. Nriagu, J.O.; Nieboer, E., Eds.; *Chromium in the natural and human environments*; Wiley & Sons: New York, 1988 p 571

Programa de Medio Ambiente 1995-2000; Publicaciones del Instituto Nacional de Ecología, México; Red para el Desarrollo Sostenible de México, A.C. 1995, México DF México.

Programa para la minimización y manejo integral de residuos industriales peligrosos en México 1996-2000; Publicaciones del Instituto Nacional de Ecología, México; Red para el Desarrollo Sostenible de México, A.C. 1996, México DF México.

Schoeder, D., C., Lee, G.F. *Environmental Health Perspect*; Water Air Soil Pollut 1975,4, 155-365

Secretaría de Ecología y Gestión Ambiental; Gobierno del Estado de San Luis Potosí; México, 1999.

<http://www.segam.gob.mx/>

Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), México Sistema Nacional de Información Ambiental

<http://www.ine.gob.mx/uaj/lgeepa/index.html>

última actualización: 13/07/1999

Sharma, D. C.; Forster, C. F. *Removal of hexavalent chromium using Sphagnum moss peat*. Water Res. 1993, 22, 1201

Sharma, D. C.; Forster, C. F. *A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents*. Bioresour. Technol. 1994, 47, 257.

Stéphanie Loyaux-Lawniczak, Paul Lecomte, and Jean-Jacques Ehrhardt ; *Behavior of Hexavalent Chromium in a Polluted Groundwater: Redox Processes and Immobilization in Soils*, Environmental Science & Technology; 2001; 35(7); 1350-1357

USHHS *Toxicol profile for chromium*; U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry : Washington, DC., 1993

Villalobos Peñalosa, M. *Métodos para el análisis de cromo y su aplicación en la caracterización de residuos sólidos industriales*. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. México, 1987. Pp. 15 - 19, 52.

APÉNDICE A. PROCESO DE ESTABILIZACIÓN DEL RESIDUO SALINO. (García 1999)

El proceso comienza con la molienda y homogeneización del material residual, seguido de un ataque ácido hasta pH=2. Se adicionan agua y H₂SO₄ requeridos para que se mantenga una relación sólido:líquido de 1:10 en peso y alcanzar el pH al que se lleva a cabo la reducción. El siguiente paso es la reducción del Cr (VI). El sólido estabilizado se enviará a una planta de fabricación de ladrillos o a un confinamiento controlado, y el líquido se recirculará al reactor donde se realizará la reducción. (Figura 8).

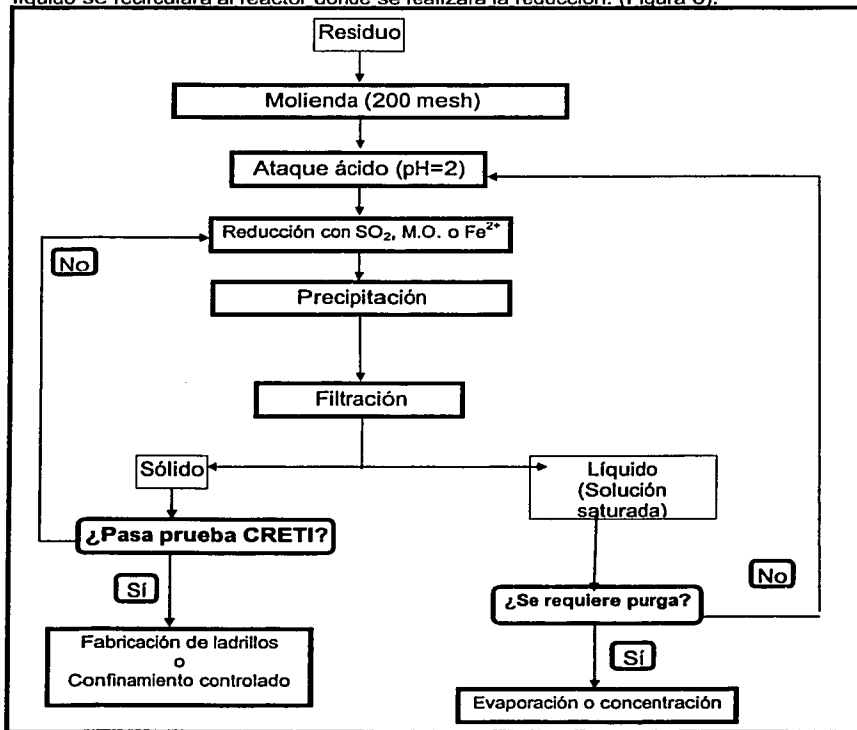


Figura 8. Proceso de estabilización del residuo salino.(García, 1999)

APÉNDICE B. FUNDAMENTO DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS

Polarografía: En esta técnica se estudia la variación de la corriente que circula en una celda electroquímica en función del potencial aplicado a un electrodo de trabajo de gota de mercurio, debido a que continuamente presenta una superficie renovada. La polarografía es útil para el análisis cuantitativo, en virtud de que la corriente de difusión (igual a la corriente límite menos la corriente residual) suele ser proporcional a la concentración del analito. Los métodos en los que se emplean curvas de calibración o patrones internos son más comunes en el análisis cuantitativo (Figura 9).

Durante el análisis de las muestras se utilizará la polarografía diferencial de pulsos, que es una técnica que permite obtener una sensibilidad mayor de detección de analitos y básicamente el resultado gráfico al emplear esta técnica es muy similar al obtenido de calcular la primera derivada del polarograma obtenido por polarografía clásica (Glen, 1995).

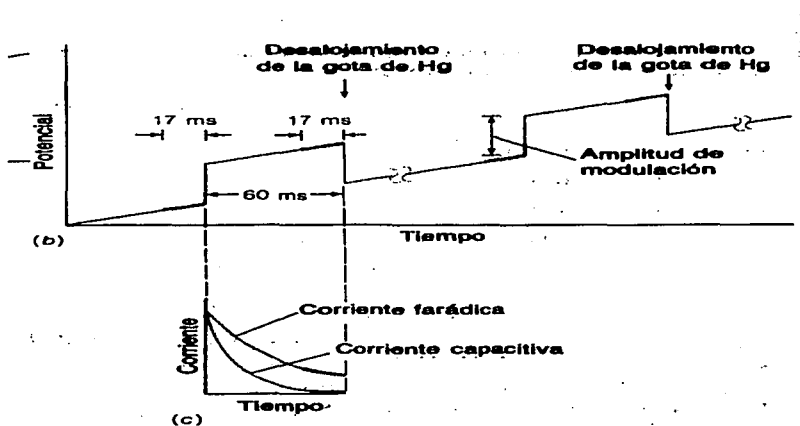


Figura 9. Tipo de curva potencial tiempo y sus diversas fases durante una determinación por el método de polarografía diferencial de pulsos.

Espectroscopia de Infrarrojo Cercano: La absorción de energía electromagnética de diferentes longitudes de onda produce estados excitados en las moléculas. Una forma de esta energía es la radiación infrarroja (IR) que esta situada a regiones de longitudes de onda mayor (menor energía) que la luz visible.

La radiación infrarroja corresponde a energías relacionadas con las vibraciones moleculares, de tal manera que una muestra introducida en un espectrofotómetro infrarrojo expuesta a longitudes de onda de radiación infrarroja, absorberá luz cuando la radiación incidente corresponda a la energía de una *vibración molecular* concreta tanto de *tensión* como de *deformación*.

La radiación infrarroja no tiene suficiente energía para provocar la excitación de los electrones, pero si hace que los átomos y los grupos de los compuestos orgánicos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los unen.

En sus absorciones de vibración, los enlaces covalentes se comportan como si fueran elásticos (como si los átomos estuvieran conectados por pequeños resortes).

Cuando los átomos con enlaces covalentes vibran, lo hacen solo a ciertas frecuencias, como si los enlaces estuvieran "sintonizados".

Debido a esto, los átomos unidos por enlaces covalentes solo tienen niveles específicos de energía de vibración y la excitación de una molécula de un nivel de energía vibratorio a otro se presenta cuando el átomo absorbe radiación infrarroja de una determinada longitud de onda o frecuencia.

Sin embargo, no todas las vibraciones moleculares producen absorción de energía, para que se produzca una vibración con absorción de energía infrarroja, el momento dipolar de la molécula debe cambiar al mismo tiempo que se verifica la vibración.

Las energías de las vibraciones de tensión de las moléculas orgánicas corresponden a una radiación infrarroja con números de onda comprendidos entre 1200 y 4000 cm^{-1} , esta parte del espectro infrarrojo es de particular importancia para detectar la presencia de grupos funcionales en los compuestos orgánicos, de hecho se le denomina la *región de los grupos funcionales*.

La región del espectro infrarrojo de frecuencias inferiores a 1600 cm^{-1} muestra por lo general un número abundante de bandas correspondientes a vibraciones de tensión de enlaces sencillos, deformaciones moleculares, sobretonos y combinaciones, a esta parte del espectro se le llama la *región de la huella dactilar*.

Los picos de absorción en el infrarrojo se miden generalmente en números de onda (cm^{-1}) o en micrones (μ). Los números de onda son unidades de frecuencia que corresponden al número de ciclos de la onda en cada centímetro, los micrones son medidas de longitud de onda ($1\mu = 10^{-4}\text{cm}$).

Los espectros de infrarrojo pueden ser obtenidos en muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Una característica interesante de esta técnica es que el vidrio no es

transparente a la radiación infrarroja, por lo que las muestras se introducen en cubetas generalmente fabricadas con cristales salinos. El material mas utilizado es el cloruro de sodio, del que se tallan grandes cristales con los que se preparan superficies parecidas a las de un vidrio transparente.(Ewing. 1978)

Espectroscopia de Absorción Atómica: El principio de este método es igual para todos los elementos; se basa en la medición de la absorbancia de los átomos en estado gaseoso de un elemento a una longitud de onda específica, la cual sigue la ley de Beer en un intervalo de concentraciones, también específico para cada elemento, llamado intervalo lineal.

Esta absorbancia es el resultado de transiciones electrónicas en los átomos gaseosos no ionizados. Las energías son diferentes a las que requieren los mismos átomos cuando se encuentran ionizados, formando compuestos o hidratados en solución como en el caso de la espectrofotometría. Lo interesante del método consiste que en atomizar al elemento de interés, lo cual se logra generalmente por medio de una flama a alta temperatura (con aire/ acetileno, N_2O / acetileno u otros), en un horno de grafito o generador de hidruros o en una cámara de vapor, los efectos del medio en el que se encuentra dicho elemento, la matriz, se aminoran, dado que las interacciones químicas se dificultan, de tal manera que sólo matrices muy complejas o con interferencias químicas muy fuertes provocan problemas en la determinación.

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

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

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

Método de Fluorescencia de Rayos X: Mediante esta técnica es posible determinar todos los elementos del Sistema Periódico, en muestras sólidas, en polvos y en líquidos. Asimismo mediante la utilización de los patrones adecuados es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes.

La Fluorescencia de Rayos X se aplica al estudio de aleaciones, minerales, rocas, catalizadores, recubrimientos (pinturas, barnices, esmaltes). También se puede utilizar para la determinación de elementos traza en productos petrolíferos, conservas alimenticias, residuos industriales y urbanos, etc.

Literalmente, microanálisis, es el análisis de muestras muy pequeñas o de características muy pequeñas de las muestras por medio de cualquier técnica. No obstante, históricamente, el término tiene un significado más concreto. Cuando sobre una muestra inciden electrones de energía apropiada se producen Rayos X (RX), cuya energía y abundancia relativa dependen de su composición. Este fenómeno se usa para analizar el contenido elemental de microvolúmenes (en un rango general de una a cientos de micras cúbicas) y es lo que se conoce normalmente como microanálisis. Esta técnica es prácticamente no destructiva, en la mayoría de los casos, y la preparación de muestras es mínima. Existen dos tipos de microanálisis de RX:

- *Por dispersión de longitudes de onda*, en el que la emisión de RX se discrimina por la difracción de una serie de cristales analizadores. Tiene la ventaja de conseguirse unos límites de detección más bajos, pero la desventaja de tener que buscar elemento por elemento.
- *Por dispersión de energías*, en el que la emisión de RX se discrimina electrónicamente. Tiene la ventaja de obtenerse de manera simultánea todo el espectro de elementos, pero la desventaja de unos límites de detección más altos.

Rayos X Característicos

Cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ion en un estado excitado. A causa de los procesos de relajación o desexcitación, el ion excitado cede energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tienen como resultado que un electrón de otra capa "caiga" a la vacante de la capa interna. Cada caída está asociada a la pérdida de una determinada cantidad de energía que es la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos comprendidos en el proceso. Esta energía se pone de manifiesto en forma de RX. La energía de la radiación indica inequívocamente el elemento químico del que

proviene, -de aquí el nombre de emisión característica- para nuestros propósitos RX característicos.

Los Rayos X recorren distancias, en la muestra, mucho mayores que los electrones ya que pueden originarse en zonas profundas donde el haz de electrones incidente termina difundiéndose. Consecuentemente, la señal de RX tiene poca resolución espacial comparada con las señales de electrones secundarios y de retrodispersados.

Fundamento de la técnica de Electrones Retrodispersados

Como se ha venido comentando en diferentes apartados de fundamentos de la técnica, se admite que la señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (electronvoltios). Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. Por supuesto, al igual que en el caso de la señal de electrones secundarios, es imposible saber si un electrón procede de la propia muestra o del haz de electrones incidente. No obstante, debido a que en las interacciones electrón-electrón la transferencia de energía es pequeña, es adecuado convenir que los electrones retrodispersados son aquellos de energía superiores a 50 eV.

La profundidad, con respecto a la superficie de la muestra, de la que proceden los retrodispersados es sensiblemente mayor que la de electrones secundarios. Esta profundidad viene a ser alrededor de 0.3 veces la profundidad de penetración del haz incidente, que depende de la energía del haz y del número atómico (Z) medio de la zona de interacción. Esta profundidad puede ser del orden de centenas de nanómetros. Es decir, la señal de retrodispersados no solo procede de las inmediaciones de la superficie sino también de bastantes capas atómicas por debajo de ella.

La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

Técnica de recubrimiento con carbono

En el caso de precisarse un análisis elemental en una muestra no conductora es necesario recubrir la superficie de un elemento lo más transparente posible a los RX. Este elemento es el carbono.

Uno de los tipos de metalizadores de consiste en dos electrodos conectados a una fuente de corriente alterna de bajo voltaje y alta intensidad entre los que se

intercala una barra de carbono terminada en una punta afilada. Al pasar la corriente, la punta de la barra se va evaporando, de forma que rocía la muestra con una fina capa de carbono. La punta va acoplada a un muelle que la mantiene en todo momento en contacto con el otro electrodo. Todo el conjunto está encerrado en vacío con el fin de facilitar la deposición de la película de carbono sobre la muestra.

Difracción de Rayos X: Consiste en hacer incidir rayos X sobre polvo de muestra y rotarla de manera que asuma todas las posiciones angulares posibles en la trayectoria de los rayos X, de tal forma que el cristal produzca una difracción del rayo, dado que no hay dos sustancias químicas diferentes en forma de cristales, cuyos espacios entre los planos sean idénticos en todas las direcciones análogas, pueden identificarse moléculas presentes en una muestra mediante esta técnica, pues se obtiene un resultado único para cada sustancia.

Los Rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. También se originan mediante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente 10^{-5} a 100 Å aunque para fines experimentales en difracción de Rayos X, 0.5 a 2.5 Å es suficiente.

Las longitudes de onda de la radiación X son comparables a las distancias interatómicas en el material, por lo tanto son sensibles a los efectos de la interferencia o difracción, dando información acerca del arreglo atómico

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X, y éste, a alto vacío, contiene un cátodo calentado (emisor de electrones) y un ánodo o blanco de Cu o Mo, aunque también se emplea Fe, Ni, Ag o W para propósitos especiales. Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados a través de un campo de alto voltaje entre el blanco y el cátodo. Al chocar con el blanco, los electrones quedan rápidamente en reposo y transfieren su energía cinética a los átomos de éste. Parte de la energía cinética se emite en forma de un espectro continuo de Rayos X que cubre un amplio intervalo de longitudes de onda. El espectro característico está formado por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta.

Se origina por las transiciones de electrones de las capas más internas (K) y cuyas vacancias son ocupadas por electrones de las capas más externas (L) emitiendo rayos X.

El haz de rayos-X pasa hacia afuera del tubo a través de una amplia ventana de Berilio o un vidrio de muy baja absorción de rayos X .

Ley de Bragg

Según Bragg se representa a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy apropiadamente por uno de reflexión. La representación es similar a la reflexión de la luz en un espejo, aunque con varias diferencias, entre otras: los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos reflejados de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase.

APENDICE C.

**ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS RELEVANTES OBTENIDOS POR
POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS**

Extracciones secuenciales

| Numero de extracción | Medio | Repetición | I/nA | mg Cr(VI) en extracto | Media | Desviación estándar | %CV |
|----------------------|----------|------------|--------|-----------------------|--------|---------------------|-------|
| 1 | Neutro | 1 | 45.79 | 303.28 | 303.28 | 11.23 | 3.7 |
| | | 2 | 76.88 | 312.46 | | | |
| | | 3 | 56.56 | 306.72 | | | |
| | Alcalino | 1 | 61.59 | 235.15 | 236.35 | 48.6 | 20.6 |
| | | 2 | 50.52 | 188.34 | | | |
| | | 3 | 73.51 | 285.56 | | | |
| | Acido | 1 | 373.8 | 389.85 | 343.14 | 42.5 | 12.4 |
| | | 2 | 78.53 | 306.79 | | | |
| | | 3 | 84.67 | 332.76 | | | |
| 2 | Neutro | 1 | 16.97 | 23.28 | 128.66 | 3.5 | 2.7 |
| | | 2 | 17.63 | 24.65 | | | |
| | | 3 | 19.14 | 29.94 | | | |
| | Alcalino | 1 | 92.27 | 91.45 | 95.05 | 14.6 | 15.4 |
| | | 2 | 110.8 | 111.09 | | | |
| | | 3 | 83.91 | 82.59 | | | |
| | Acido | 1 | 27.275 | 140.60 | 142.4 | 13.1 | 9.2 |
| | | 2 | 25.63 | 130.27 | | | |
| | | 3 | 29.65 | 156.29 | | | |
| 3 | Neutro | 1 | 12.79 | 50.40 | 43.24 | 6.5 | 15.05 |
| | | 2 | 9.581 | 37.67 | | | |
| | | 3 | 10.635 | 41.65 | | | |
| | Alcalino | 1 | 8.0635 | 85.69 | 56.67 | 4.6 | 8.1 |
| | | 2 | 7.2635 | 76.59 | | | |
| | | 3 | 7.829 | 81.93 | | | |
| | Acido | 1 | 12.17 | 47.94 | 51.42 | 21.6 | 42.0 |
| | | 2 | 18.88 | 74.55 | | | |
| | | 3 | 16.08 | 31.78 | | | |

Tabla 23. Datos analíticos de los extractos de extracciones secuenciales analizados por polarografía diferencial de pulsos

Recirculación de extracto

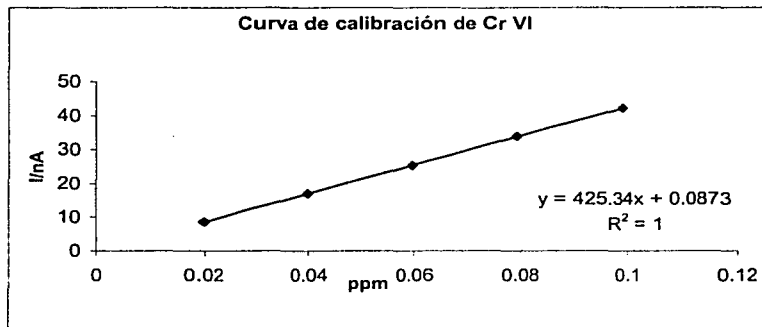
| Numero de recirculación | Medio | Repetición | conc de extracto (ppm) | Media | Desviación estándar | %CV |
|-------------------------|----------|------------|------------------------|---------|---------------------|-----|
| 1 | Neutro | 1 | 12603 | 12499.0 | 112.3 | 0.9 |
| | | 2 | 12380 | | | |
| | | 3 | 12515 | | | |
| | Alcalino | 1 | 11368 | 11423.0 | 136.8 | 1.2 |
| | | 2 | 11578 | | | |
| | | 3 | 11321 | | | |
| | Acido | 1 | 12569 | 13310.0 | 1149.9 | 8.6 |
| | | 2 | 14635 | | | |
| | | 3 | 12727 | | | |
| 2 | Neutro | 1 | 30568 | 30221.0 | 538.5 | 1.8 |
| | | 2 | 30495 | | | |
| | | 3 | 29601 | | | |
| | Alcalino | 1 | 26526 | 25867.0 | 1773.4 | 6.9 |
| | | 2 | 27216 | | | |
| | | 3 | 23858 | | | |
| | Acido | 1 | 30210 | 30682.0 | 776.3 | 2.5 |
| | | 2 | 30258 | | | |
| | | 3 | 31578 | | | |
| 3 | Neutro | 1 | 35968 | 34955.0 | 1524.9 | 4.4 |
| | | 2 | 35695 | | | |
| | | 3 | 33202 | | | |
| | Alcalino | 1 | 32509 | 31932.0 | 1456.5 | 4.6 |
| | | 2 | 33011 | | | |
| | | 3 | 30275 | | | |
| | Acido | 1 | 35921 | 34199.0 | 2160.5 | 6.3 |
| | | 2 | 34902 | | | |
| | | 3 | 31775 | | | |
| 4 | Neutro | 1 | 39327 | 38774.0 | 622.9 | 1.6 |
| | | 2 | 38895 | | | |
| | | 3 | 38099 | | | |
| | Alcalino | 1 | 39367 | 38962.0 | 847.5 | 2.2 |
| | | 2 | 39531 | | | |
| | | 3 | 37988 | | | |
| | Acido | 1 | 38959 | 38821.0 | 2260.8 | 5.8 |
| | | 2 | 38118 | | | |
| | | 3 | 42386 | | | |

Tabla 24. Datos analíticos de los extractos obtenidos de recirculación de extractante analizados por polarografía diferencial de pulsos

Curva de calibración de cromo hexavalente típica obtenida por Polarografía diferencial de pulsos.

| Alicuota estandar (uL) | Conc en celda (ppm) | I/nA |
|------------------------|---------------------|-------|
| 20 | 0.01996008 | 8.591 |
| 40 | 0.03984064 | 17.06 |
| 60 | 0.05964215 | 25.36 |
| 80 | 0.07936508 | 33.9 |
| 100 | 0.0990099 | 42.2 |

Tabla 25. Datos de la curva de calibración de cromo hexavalente por Polarografía diferencial de pulsos.



Grafica 6. Curva de calibración típica obtenida para cromo hexavalente por Polarografía Diferencial de Pulsos.

Regresión lineal de los datos: $y=425.34x+0.0873$

Coefficiente de correlación: 1

Límite de Cuantificación: 0.019 mg/L en celda

Límite de detección: 0.0019mg/L en celda

APENDICE D.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS RELEVANTES OBTENIDOS POR ABSORCIÓN ATÓMICA.

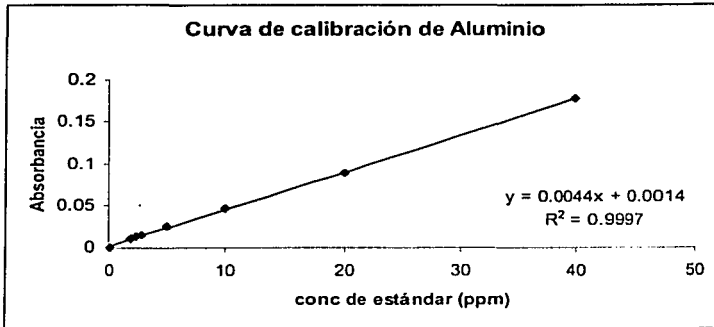
| Elemento determinado | Repetición | Absorbancia | % en residuo | Media | Desviación estándar | %CV |
|----------------------|------------|-------------|--------------|-------|---------------------|-----|
| Cromo | 1 | 0.1650 | 12.43 | 12.26 | 0.2 | 1.7 |
| | 2 | 0.1617 | 12.03 | | | |
| | 3 | 0.1625 | 12.34 | | | |
| Aluminio | 1 | 0.0188 | 10.98 | 11.06 | 0.1 | 0.7 |
| | 2 | 0.0197 | 11.10 | | | |
| | 3 | 0.0198 | 11.11 | | | |

Tabla 26. Datos analíticos de diluciones de muestras digeridas para la cuantificación de cromo y aluminio por absorción atómica.

Curva de calibración de Aluminio obtenida por Absorción Atómica.

| Conc estándar (mg/L) | Absorbancia |
|----------------------|-------------|
| 0.1 | 0.0005 |
| 2 | 0.0095 |
| 2.5 | 0.0127 |
| 3 | 0.015 |
| 5 | 0.0242 |
| 10 | 0.0471 |
| 20 | 0.0884 |
| 40 | 0.1775 |

Tabla 27. Datos de la curva de calibración de aluminio por Absorción Atómica.



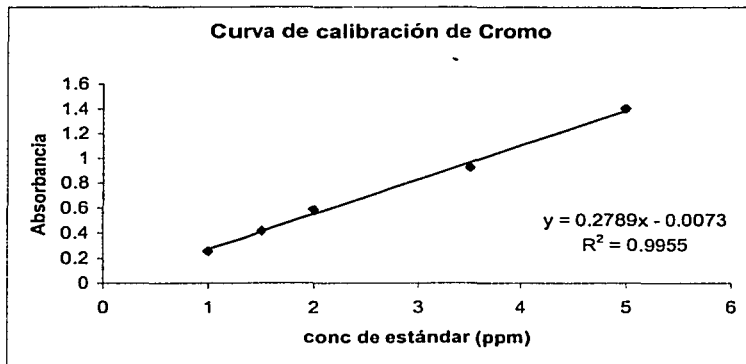
Gráfica 7. Curva de calibración obtenida para Aluminio total por absorción Atómica.

Regresión lineal de los datos: $y=0.0044x+0.0014$
 Coeficiente de correlación: 0.9997
 Límite de Cuantificación: 0.01 mg/L en diluciones
 Límite de detección: 0.001mg/L en diluciones

Curva de calibración de Cromo obtenida por Absorción Atómica

| Conc estándar (mg/L) | Absorbancia |
|----------------------|-------------|
| 1 | 0.2563 |
| 1.5 | 0.4168 |
| 2 | 0.5861 |
| 3.5 | 0.9248 |
| 5 | 1.4051 |

Tabla 28. Datos de la curva de calibración de cromo por Absorción Atómica.



Grafica 8. Curva de calibración obtenida para Cromo total por absorción Atómica.

Regresión lineal de los datos: $y=0.2789x+0.0073$

Coefficiente de correlación: 0.9955

Límite de Cuantificación: 1 mg/L en diluciones

Límite de detección: 0.01mg/L en diluciones