



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

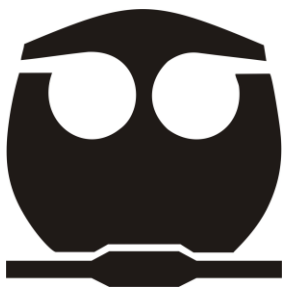
---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO AMBIENTAL DE UN RESIDUO CON ALTO  
CONTENIDO EN Cr(VI): VALORACIÓN DE LA  
AFECTACIÓN EN LOS ALREDEDORES Y PROPUESTA  
DE ESTABILIZACIÓN**

**T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A :  
ISAAC RIVERA ÁLVAREZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** SILVIA ELENA CASTILLO BLUM  
**VOCAL:** JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ  
**SECRETARIO:** MARGARITA EUGENIA GUTIÉRREZ Y RUIZ  
**1er. SUPLENTE:** JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO  
**2° SUPLENTE:** MARCOS FLORES ÁLAMO

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

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

## **ASESOR DEL TEMA:**

Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez y Ruiz

## **SUPERVISOR TÉCNICO:**

Dra. Águeda Elena Cenicerros Gómez

## **SUSTENTANTE:**

Isaac Rivera Álvarez

## **Agradecimientos**

A mis padres, pues la educación que recibí de ellos es una parte integral de mi persona y de mis éxitos.

A mis hermanos por su apoyo a lo largo de toda mi vida.

A la doctora Margarita Gutiérrez por permitirme integrarme a su grupo de trabajo y darme la oportunidad de desarrollar este proyecto de tesis. Sin su asesoría e intervención este texto no hubiera sido posible.

A Águeda y Gerardo, pues su asesoría y orientación en la escritura de esta tesis fue fundamental.

A mis compañeros del LAFQA por su amistad y apoyo.

A mis compañeros de estudios de la Facultad de Química, pues gracias a ellos las jornadas de estancia en la escuela fueron más amenas.

A Tony Iommi, Yngwie Malmsteen, Dave Mustaine, Lemmy Kilmister y Ronnie James Dio, pues con su música me hicieron comprender que el camino hacia el éxito es la disciplina y perseverancia.

## Lista de tablas

Tabla 1. Potenciales de reducción y logaritmo de las constantes de equilibrio de algunas especies de cromo a 25 °C y fuerza iónica igual a cero.

Tabla 2. Contenido de cromo de algunos materiales geológicos de referencia.

Tabla 3. Ejemplos de agentes reductores para el Cr(VI).

Tabla 4. Personal ocupado en las actividades manufactureras por principales subsectores de actividad seleccionados en el municipio de León 1998.

Tabla 5. Composición general de un residuo de procesamiento de cromita para obtener cromatos.

Tabla 6. Parámetros generales de zanjas excavadas en el sitio de confinamiento de residuos.

Tabla 7. Parámetros generales de muestras de suelo de fondo.

Tabla 8. Parámetros generales de suelos superficiales aledaños al sitio de confinamiento de residuos.

Tabla 9. Parámetros generales de zanjas excavadas en suelos aledaños al sitio de confinamiento.

Tabla 10. Parámetros generales en agua de pozos.

Tabla 11. Caracterización general de la muestra compuesta.

Tabla 12. Concentración de metales totales en la muestra compuesta.

Tabla 13. Concentración de especies de cromo encontrada en los residuos del sitio de confinamiento.

Tabla 14. Potencial de neutralización promedio de las muestras compuestas y volumen de ácido necesario para neutralizar sustancias alcalinas en una tonelada de muestra.

Tabla 15. Fases minerales obtenidas por difracción de rayos X.

Tabla 16. Concentración promedio de metales totales en distintas secciones de una pequeña porción de muestra.

Tabla 17. Concentración de Cr(VI) remanente en el residuo después de realizar la reacción de reducción con  $\text{FeSO}_4$  al utilizar diferentes proporciones de agua.

Tabla 18. Concentración final de Cr(VI) remanente para dos diferentes tamaños de partícula después de la reacción.

Tabla 19. Concentración final de Cr(VI) disuelto que queda sin reducir al añadir un porcentaje de la cantidad estequiométrica de  $\text{FeSO}_4$  calculada.

Tabla 20. Parámetros empleados en las pruebas a nivel reactor laboratorio.

Tabla 21. Evolución de las variables monitoreadas a nivel reactor durante la reacción con  $\text{FeSO}_4$  a un pH inicial de 2.

Tabla 22. Evolución de las variables monitoreadas a nivel reactor durante la reacción con  $\text{FeSO}_4$  a un pH inicial de 3.

Tabla 23. Evolución de las variables monitoreadas a nivel reactor durante la reacción con  $\text{FeSO}_4$  a un pH inicial de 3 con una sola adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de Frost para diferentes estados de oxidación de cromo en disolución ácida.

Figura 2. Dependencia del potencial redox del par Cr(VI)/Cr(III) respecto al pH.

Figura 3. Esquema simplificado que explica los pasos en la producción de cromo metálico y algunos compuestos comerciales importantes de cromo.

Figura 4. Esquema del proceso de producción de cromatos a partir de cromita.

Figura 5. Esquema de galvanización con Cr(VI).

Figura 6. Esquema del proceso de curtido al cromo.

Figura 7. Resumen de los efectos que el Cr(VI) puede llegar a causar en seres humanos dependiendo de su portal de entrada al organismo.

Figura 8. Diagrama de especiación para Cr(VI).

Figura 9. Diagrama de especiación para hidróxidos de Cr(III).

Figura 10. Potencial redox vs pH para un sistema Cr-Agua a 25 °C.

Figura 11. Diagrama sencillo de un espectrofotómetro.

Figura 12. Aparato de polarografía que presenta un electrodo de gota de mercurio.

Figura 13. Esquema generalizado de la espectrometría y comparación entre absorción, emisión y fluorescencia de átomos en una llama.

Figura 14. Esquema del principio de fluorescencia de rayos X.

Figura 15. Esquema de la difracción de rayos X.

Figura 16. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

Figura 17. Localización y geología regional del Valle de León.

Figura 18. Diagrama de bloques de las actividades experimentales.

Figura 19. Ubicación de las zanjas hechas en el sitio de confinamiento de residuos.

Figura 20. Obtención de muestra de residuo sub-superficial con equipo Auger.

Figura 21. Ubicación de los sitios de muestreo de suelos superficiales y sub-superficiales.

Figura 22. Ubicación de los pozos de muestreo de agua subterránea.

Figura 23. Ubicación de las muestras de suelos empleadas para determinar el valor de fondo.

Figura 24. Perfil de concentración de Cr(VI) en el sitio de confinamiento de residuos industriales.

Figura 25. Perfil de pH en las zanjas del sitio de confinamiento de residuos.

Figura 26. Perfil de conductividad eléctrica en el sitio de confinamiento de residuos industriales.

Figura 27. Cr(VI) en los pozos de monitoreo para el muestreo de aguas.

Figura 28. Curvas de titulación ácido-base de muestra compuesta.

Figura 29. Imágenes de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a 149  $\mu\text{m}$  obtenidas con microscopio electrónico de barrido.

Figura 30. Cr(VI) remanente en el residuo después de la reacción con sulfato ferroso heptahidratado utilizando diferentes proporciones agua:sólido.

Figura 31. Concentración de Cr(VI) después de realizar la reacción de reducción de Cr(VI) utilizando distintos excesos de  $\text{FeSO}_4$ .



## Lista de abreviaturas

°C. Grados Celsius.

AA. Análisis de agua.

ADN. Acido desoxirribonucleico.

C.E. Conductividad eléctrica.

COPR. Residuo de procesamiento de cromita (Chromite Ore Process Residue).

E. Potencial redox.

EDS. Espectroscopia de rayos X dispersivos (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

EMA. Entidad mexicana de acreditación.

EPA. Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency).

g. Gramo

ICP. Plasma acoplado inductivamente (Inductive coupled plasma)

INEGI. Instituto nacional de estadística y geografía.

kg. Kilogramo

L. Litro.

LGEEPA. Ley general de equilibrio ecológico y protección al ambiente.

LGPIR. Ley general de prevención y gestión integral de residuos.

m. Metro.

MEB. Microscopio electrónico de barrido

min. Minutos.

mg. Miligramo.

mL. Mililitro.

mm. Milimetro.

ms. Milisegundo.

mS. Milisiemen.

mV. Milivolt.

M. Molar

µg. Microgramo  
µm. Micrómetro.  
N. Normal  
nm. Nanómetro.  
NMX. Norma mexicana.  
NOM. Norma oficial mexicana.  
PECT. Procedimiento de extracción de constituyentes tóxicos.  
pH. Potencial de hidrógeno.  
ppm. Parte por millón.  
PROFEPA. Procuraduría federal de protección al ambiente.  
psi. Libra por pulgada cuadrada (pound per square inch).  
R.F. Radiofrecuencia.  
rpm. Revoluciones por minuto.  
SCFI. Secretaría de comercio y fomento industrial.  
s. segundo  
SEMARNAT. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales.  
S. Siemen.  
ton. Tonelada.  
UTM. Mercator transversal universal (universal transverse mercator).  
UV. Ultravioleta.  
V. Volt.

# Contenido

Agradecimientos .....	iii
Lista de tablas .....	iv
Lista de figuras .....	vi
Lista de abreviaturas .....	viii
Contenido .....	x
INTRODUCCIÓN.....	xiv
1. ANTECEDENTES .....	16
1.1 Generalidades sobre el cromo .....	16
1.1.1 Propiedades .....	16
1.1.2 Estado natural.....	19
1.1.3 Obtención de cromo.....	21
1.1.4 Aplicaciones.....	23
1.2 Aspectos ambientales .....	26
1.2.1 Funciones vitales y toxicidad .....	26
1.2.2 Fuentes antropogénicas.....	28
1.2.3 Normatividad ambiental .....	29
1.2.4 Métodos de manejo de los residuos y suelos contaminados con Cr(VI) .....	32
1.3 Técnicas analíticas.....	39
1.3.1 Espectrofotometría UV-visible.....	39
1.3.2 Polarografía .....	41
1.3.3 Espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP) .....	42
1.3.4 Difracción de rayos X en polvos.....	43

1.3.5 Microscopía electrónica de barrido .....	44
1.4 <i>Características generales del sitio de estudio</i> .....	46
1.4.1 Características físicas .....	46
1.4.2 Características socioeconómicas.....	47
1.4.3 Antecedente de contaminación por cromo.....	49
1.4.4. Características generales del confinamiento en estudio.....	49
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	51
2.1 <i>Muestreo</i> .....	52
2.1.1 Muestreo superficial y sub-superficial de suelos aledaños. ....	52
2.1.2 Muestreo de suelos no contaminados (valores de fondo).....	53
2.1.3 Muestreo de agua .....	53
2.1.4 Muestreo complementario para el estudio de la estabilización del residuo...54	
2.2 <i>Caracterización de suelos y residuos</i> .....	54
2.2.1 Análisis generales .....	54
a) Preparación de las muestras .....	54
b) Determinación del pH, conductividad eléctrica y potencial redox .....	55
c) Concentración total de Cr(VI).....	55
2.2.2 Análisis Especiales .....	58
a) Extracción PECT de Cr(VI) .....	58
b) Alcalinidad del residuo .....	59
c) Contenido de metales por ICP .....	59
d) Difracción de rayos X.....	60
e) Microscopía electrónica de barrido .....	61
2.3 <i>Proceso de estabilización</i> .....	61
2.3.1 Optimización de parámetros .....	61

a) Relación agua:sólido.....	61
b) Tamaño de partícula .....	62
c) Exceso de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	62
2.3.2 Pruebas de estabilización de Cr(VI) a nivel reactor de laboratorio .....	63
a) Adición de $\text{H}_2\text{SO}_4$ a un ritmo de 1 mL/min (pH 2, 3) .....	63
b) Adición de $\text{H}_2\text{SO}_4$ en una sola dosis (pH 3) .....	64
c) Verificación del Cr(VI) contenido en el residuo estabilizado .....	64
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	65
3.1 <i>Determinación del impacto ambiental provocado por el residuo confinado</i> .....	65
3.1.1 Muestreo .....	66
3.1.2 Caracterización del residuo confinado .....	71
a) Cr(VI) .....	72
b) pH, CE y E .....	75
3.1.3 Afectación ambiental del confinamiento de residuos .....	77
a) Valores de fondo.....	78
b) Suelos superficiales y sub-superficiales .....	80
c) Agua.....	85
d) Conclusiones sobre el grado de afectación y las medidas a tomar según la normatividad ambiental .....	88
3.2 <i>Tratamiento de estabilización del residuo</i> .....	91
3.2.1 Caracterización de la muestra compuesta .....	93
a) pH, CE, E, y Cr(VI).....	94
b) Metales por ICP .....	95
c) Alcalinidad de la muestra compuesta.....	96
d) Identificación de fases minerales por Difracción de rayos X.....	98

e) Caracterización por microscopía electrónica de barrido acoplada a espectrometría de difracción de electrones (MEB-EDS).....	99
3.2.2 Proceso de estabilización .....	103
a) Optimización de variables del proceso de estabilización .....	104
Cantidad de reactivos calculada .....	105
Relación agua:sólido.....	106
Tamaño de partícula .....	107
Efecto del exceso de FeSO <sub>4</sub> sobre la reducción de Cr(VI).....	109
b) Pruebas de estabilización de Cr(VI) a nivel reactor de laboratorio .....	111
Adición de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con un ritmo de 1 mL/min.....	112
Verificación de la reducción de Cr(VI).....	116
Adición de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en una sola dosis (pH 3) .....	118
Verificación de la reducción de Cr(VI).....	119
4 CONCLUSIONES.....	121
A1. APÉNDICE ANALÍTICO.....	128
ANEXO FOTOGRÁFICO.....	142

## INTRODUCCIÓN

El cromo es un elemento abundante en la Tierra y cuenta con una gran variedad de aplicaciones industriales. Se le puede encontrar en varios estados de oxidación, desde 2- hasta 6+, sin embargo, las especies más estables en el ambiente son la hexavalente y la trivalente. Esta última especie de cromo es esencial para los mamíferos ya que potencializa la insulina y, en general, no representa un riesgo para la salud humana, pues su toxicidad es relativamente baja debido a que tiene una solubilidad limitada en el ambiente y dentro de los organismos. En contraste, los compuestos de Cr(VI) son muy oxidantes y solubles en todo el intervalo de pH, con excepción de sus sales de plomo y bario, por lo que resultan tóxicas para la vida y afectan a suelos y acuíferos. A este respecto el artículo 117 de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (*LGEEPA*), indica que la prevención y control de la contaminación del agua es fundamental para evitar que se reduzca su disponibilidad y para proteger los ecosistemas del país.

En una planta industrial ubicada en el estado de Guanajuato, donde durante varios años se llevó a cabo la producción de cromatos, se construyó un confinamiento para depositar residuos contaminados con Cr(VI), el cual consiste en una excavación con una profundidad aproximada de 4 m en el cual se depositaron aproximadamente 25 600 m<sup>3</sup> de residuos y suelos que están envueltos con una geomembrana plástica. En el año 2009 la Delegación Estatal de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) en el Estado de Guanajuato ordenó a la empresa realizar un estudio para evaluar la posible contaminación que el residuo hubiera podido causar en su entorno y desarrollar un programa de remediación del sitio, de acuerdo a lo establecido en el reglamento de la Ley General de Prevención y Gestión Integral de Residuos (*LGPGIR*).

Actualmente la empresa ya cuenta con un proceso para tratar sus residuos contaminados con Cr(VI), basado en la reducción del Cr(VI) a Cr(III) con sulfato

ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Respecto a este proceso, las principales inquietudes son minimizar la cantidad de agua añadida al proceso y monitorear el efecto que tiene el ritmo de adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el proceso, pues se informa que la espuma generada por la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el actual proceso llega a provocar problemas de derrame de reactivos del reactor.

Esta tesis se llevó a cabo para apoyar el programa de remediación y sus objetivos principales son: determinar si existe impacto por contaminación de Cr(VI) en los suelos aledaños al sitio de confinamiento y proponer, a nivel laboratorio, un método para optimizar las variables implicadas en el proceso de tratamiento que actualmente efectúa la empresa para aplicarlas sobre el residuo confinado.

Las metas del estudio son:

- a. Determinar la concentración de Cr(VI) en los residuos confinados.
- b. Determinar el grado de impacto de los suelos con Cr(VI) en el área de influencia del confinamiento.
- c. Medir los parámetros generales de los residuos para establecer las condiciones de reducción.
- d. Determinar las condiciones mínimas de uso de reactivos para llevar a cabo la reacción de reducción en un reactor a nivel laboratorio.

La tesis comprende un capítulo de antecedentes sobre la química del cromo, su toxicidad y su papel en el ambiente, así como el impacto que está causando su dispersión, la parte experimental, en la cual se describe la zona de estudio, el muestreo y métodos de análisis, así como los resultados y su discusión, recomendaciones y conclusiones.



# 1. ANTECEDENTES

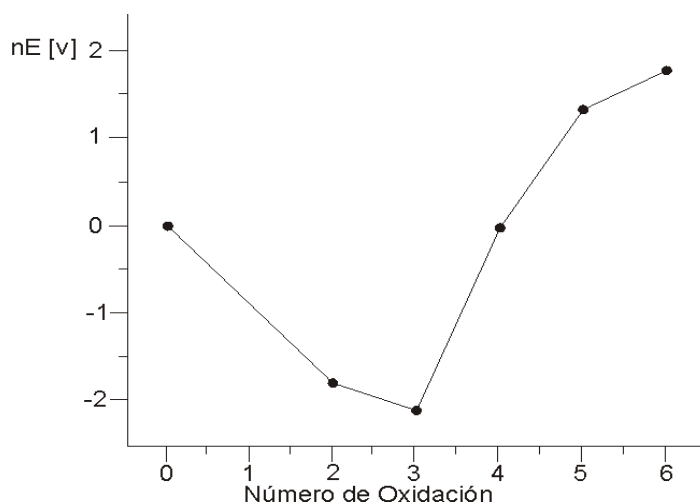
## 1.1 Generalidades sobre el cromo

### 1.1.1 Propiedades

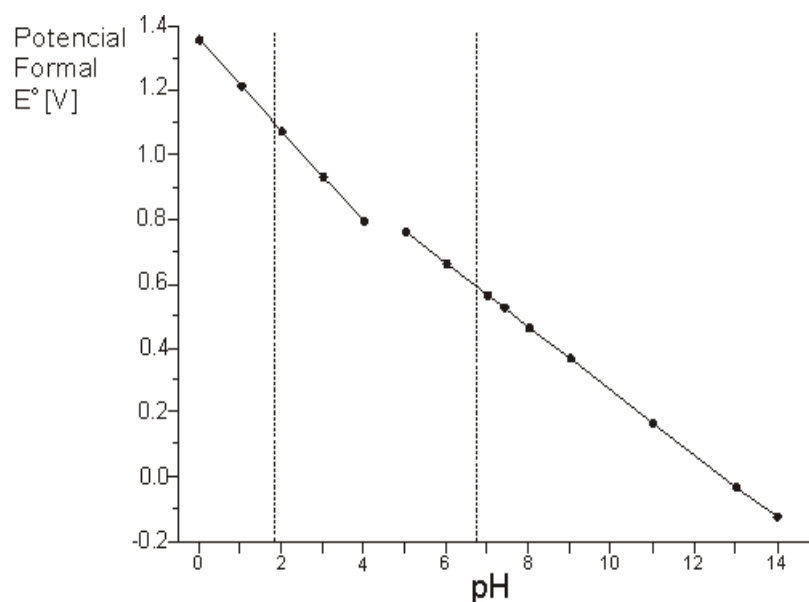
Este metal fue nombrado cromo debido a la variedad de colores que presentan sus compuestos (Shupak et al, 1991). La palabra cromo proviene del griego  $\chi\rho\omega\mu\alpha, \alpha\tau\omicron\sigma$  (chroma, atos) que significa color (Mateos Nava, 2003 ).

El cromo puro ( $\text{Cr}^0$ ) es un metal plateado, brillante y maleable con una densidad de  $7.2 \text{ g/cm}^3$ , se funde a  $1\ 860\ ^\circ\text{C}$  y su punto de ebullición es de  $2\ 760\ ^\circ\text{C}$ . Es un elemento de transición que pertenece al grupo 6 de la Tabla Periódica. Su número atómico es 24 y tiene una masa atómica de  $51.996 \text{ g/mol}$ . La configuración electrónica en su estado fundamental es  $[\text{Ar}]4s^13d^5$ . Es posible encontrar compuestos donde el cromo tenga estados de oxidación desde 2-, hasta 6+, pero sólo el cromo metálico y los compuestos trivalentes y hexavalentes son de importancia práctica (Gaulhofer et al, 1991).

Gran parte de las propiedades de los compuestos de cromo dependen de su estado de oxidación. La figura 1 muestra los potenciales redox de cada uno de los estados de oxidación del cromo en disolución ácida. Puede observarse que el estado de oxidación con potencial más bajo es Cr(III). El Cr(VI) presenta el mayor potencial, lo que le confiere propiedades altamente oxidantes en relación con las otras especies de cromo. Sin embargo, este alto potencial redox en el Cr(VI) se ve abatido al aumentar el pH de la disolución, convirtiéndose en un oxidante débil cuando se encuentra en condiciones alcalinas, este comportamiento se ilustra en la figura 2.



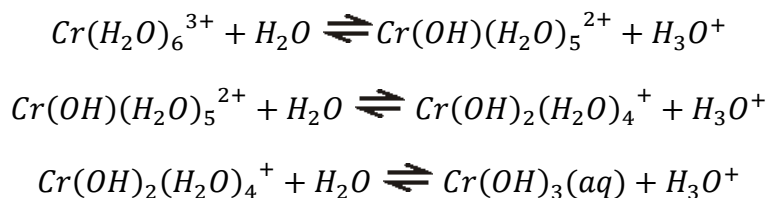
**Figura 1. Diagrama de Frost para los distintos estados de oxidación de cromo en disolución ácida (Kotas & Stasicka, 2000).**



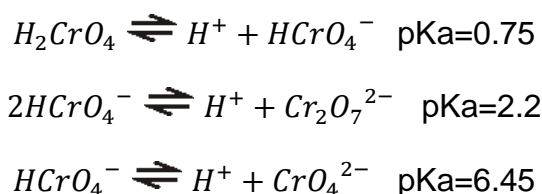
**Figura 2. Dependencia del potencial redox del par Cr(VI)/Cr(III) respecto al pH (Kotas & Stasicka, 2000).**

El estado de oxidación más estable del cromo es 3+, sus complejos tienen configuración octaédrica y son, por lo general, cinéticamente inertes, es decir, con vida media mayor a un minuto (Housecroft & Sharpe, 2006). En ausencia de agentes coordinantes diferentes a H<sub>2</sub>O y OH<sup>-</sup>; el Cr(III) forma con el agua un

complejo de esfera interna muy estable, denominado hexacuocromo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$  y el producto de su hidrólisis es un ácido moderadamente fuerte con  $\text{pKa} \sim 4$  (Kotas & Stasicka, 2000).



En cuanto a las características de acidez del Cr(VI) los valores de  $\text{pKa}$  que informan Kotas et al, 2000 son los siguientes:



Todos los oxianiones de Cr(VI) son reducidos a la forma trivalente en presencia de donadores de electrones, como por ejemplo la materia orgánica y compuestos reductores inorgánicos. En cuanto a la especie bivalente, Kotas et al, 2000, indican que el Cr(II) se oxida rápidamente a Cr(III) a menos que el medio en donde se encuentra carezca por completo de cualquier oxidante (condiciones anaerobias). Los potenciales redox para las reacciones de las distintas especies de cromo aparecen en la tabla 1.

**Tabla 1. Potenciales de reducción y logaritmo de las constantes de equilibrio de algunas especies de cromo a 25 °C y fuerza iónica igual a cero (Walton, 1988).**

Reacción	$E^\circ$ (V)	log K
$\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 7/2 \text{H}_2\text{O}$	+1.33	67.4
$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1.2	60.8
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0.41	-6.9
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{s})$	-0.74	-37.5
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}(\text{s})$	-0.86	-29.0

### 1.1.2 Estado natural

El cromo es el séptimo elemento más abundante en la Tierra; sin embargo, la concentración en la corteza terrestre es mucho más baja que en el manto (Katz et al, 1994). En la corteza ocupa el lugar número 21 entre los elementos más comunes (Gaulhofer, 1991). Existe un número limitado de depósitos minerales pero muchas rocas y sedimentos contienen entre 70 y 90 mg/kg de cromo. La fuente mineral de cromo es regularmente el mineral cromita ((Fe,Mg)O·(Cr,Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pero en su estado de oxidación hexavalente forma el mineral llamado crocoita (PbCrO<sub>4</sub>). Para la producción industrial de compuestos de cromo se utiliza únicamente la cromita (Gaulhofer, 1991).

Se conocen cerca de tres docenas de minerales que contienen cromo en pequeñas cantidades, en la tabla 2 se refieren algunos de ellos. Los compuestos de Cr son liberados durante los procesos físicos, químicos y biológicos que se dan a la intemperie. Una vez liberados pueden ser transportados por el viento y el agua (Katz et al, 1994). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA por sus siglas en inglés) determinó que las concentraciones de cromo en el aire de la Antártica son de aproximadamente 0.005 ng/m<sup>3</sup>; sobre el Océano Atlántico son de 0.007-1.1 ng/m<sup>3</sup>; y en el aire de los Estados Unidos el promedio es 5.2-5.8 ng/m<sup>3</sup>. Estas concentraciones en aire aumentan al acercarse a zonas urbanas, industriales o volcánicas. Se estima que la concentración de cromo en la ceniza volcánica varía en intervalos de 400 a 500 µg/g y las emisiones volcánicas de cromo se estiman en 3 900 ton/año (Katz et al, 1994).

Para el agua, la EPA informó que en la superficie del agua de mar la concentración de cromo es de 0.02-0.14 µgCr(III)/L y 0.28-0.36 µgCr(VI)/L y la concentración de ambas especies fue aproximadamente 0.20 µg/L a profundidades de 1 000 a 5 500 metros. También se informa que para ríos considerados como no contaminados como el Amazonas y el Yukon, las

concentraciones de cromo total son de 2.0 y 2.3 µg/L respectivamente (Katz et al, 1994).

Las referencias geológicas listadas en la tabla 2 reflejan la concentración típica de cromo en varias rocas, el contenido de cromo total en suelos suele variar de acuerdo a esas concentraciones. La mayor parte del cromo en el suelo no contaminado es Cr(III) y se estima que una concentración típica de cromo en suelos es de 30-300 µg/g. Se tienen datos de concentraciones de 87 µg/g en suelos de Japón, 74 µg/g para suelos de Suecia y 54 µg/g para suelos en E.E.U.U. (Katz et al 1994).

**Tabla 2. Contenido de cromo en algunos materiales geológicos de referencia (Katz et al, 1994).**

Material de Referencia	Cromo (ppm)	Material de Referencia	Cromo (ppm)
<b>Adesita</b>		<b>Granitos</b>	
USG*-AVG-1	12.1	CRPG-GA	10
<b>Basaltos</b>		CRPG-GH	6
CRPG-BR	420	CRPG-GR	110
GSJ-JB-1	417	NIM-G	12
USGS-BCR-1	17.6	USGS-G-1	20
ZGI-BM	123	USGS-G-2	7
<b>Biotita</b>		ZGI-GM	10
CRPG-Mica-Fe	90	<b>Granodioritas</b>	
<b>Diabasa</b>		GSJ-JG-1	50
USGS-W-1	114	USGS-GSP-1	12.5
<b>Diorita</b>		<b>Piedra Caliza</b>	
ANTR-DR-N	45	ZGI-KH	19
<b>Dunitas</b>		<b>Peridotita</b>	
NIM-D	2 900	USGS-PCC1-1	2 730
USGS-DTS-1	4 000	<b>Serpentinas</b>	
		ANRT-UV-N	2 200

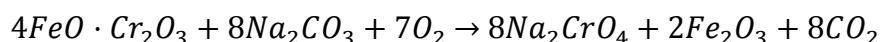
\*Las agencias asociadas con los materiales usados como referencia en esta tabla (SRMs) están citados por las siguientes abreviaturas: ANTR (Association Nationale de la Recherche Technique, Francia), CRPG (Centre de Recherches Petrographiques et Geologiques, Francia), GSJ (Geological Society of Japan), NIM (National Institute of Metallurgy, Sudafrica), USGS (United States Geological Survey), ZGI (Zentrales Geologisches Institut, Alemania).

### 1.1.3 Obtención de cromo

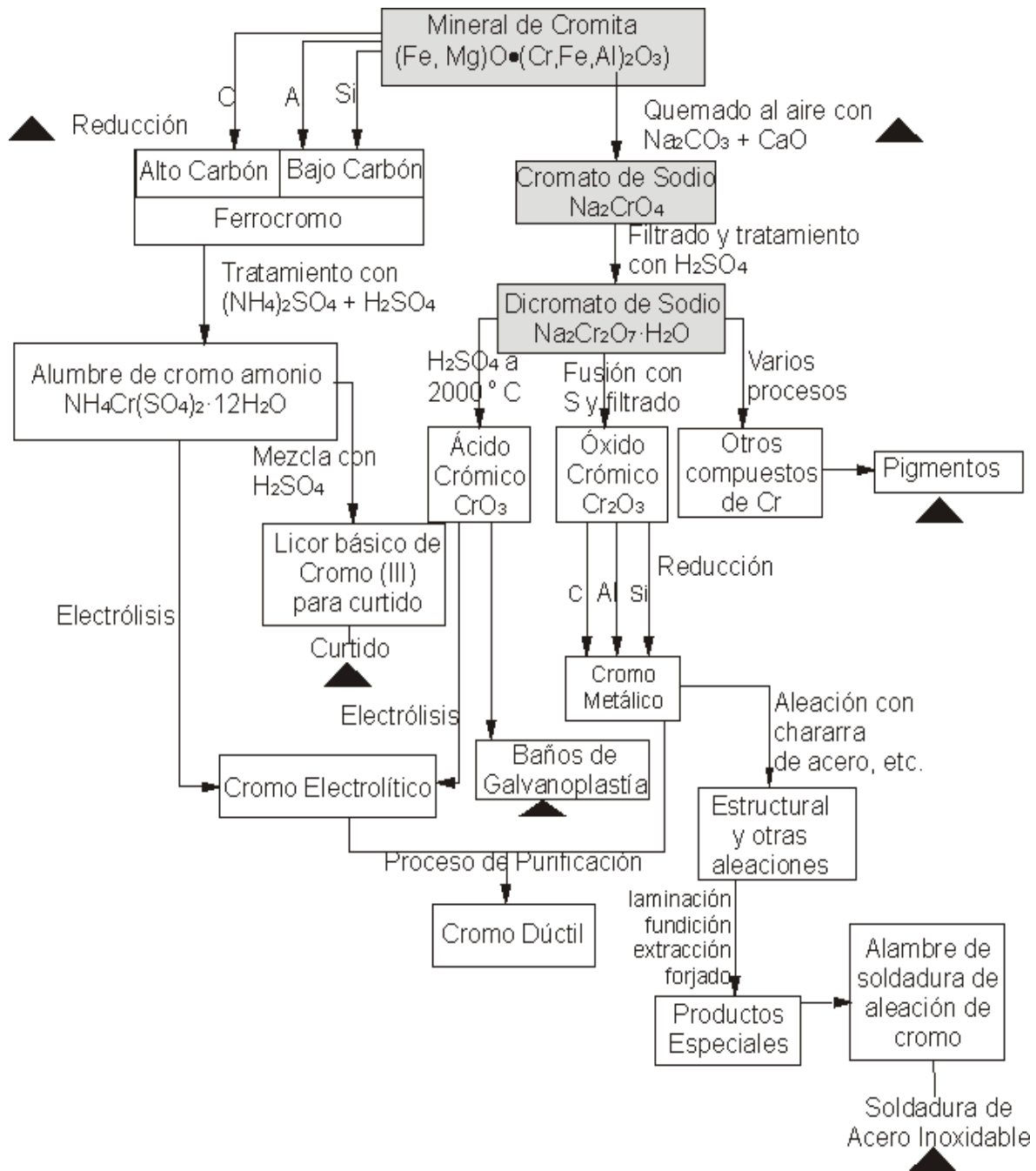
La cromita pertenece al grupo de minerales llamados espinelas y se clasifica típicamente como grado metalúrgico, químico y refractario (Gu & Willis, 1988). Hay grandes diferencias en la composición química de la cromita, lo que lleva a grandes variaciones en sus propiedades y aplicaciones. El contenido de  $Cr_2O_3$  de la cromita grado metalúrgico es de 48 %, mientras que para el grado químico es de 44 % y para el grado refractario (usada para la fabricación de ladrillos), es entre 30 y 40 % con un alto contenido (25-32 %) de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) (Gu & Willis, 1988). Un resumen gráfico de los procesos de obtención del cromo metálico y uso de los compuestos de cromo se observa en la figura 3.

La cromita utilizada para la producción de cromatos es de grado químico (Gu et al, 1988). La extracción de Cr(VI) de la cromita para la producción de cromatos implica la mezcla de la cromita con cal (CaO) y carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) a una temperatura de aproximadamente 1 200 °C en presencia de aire. El oxígeno del aire oxida al cromo de su forma trivalente a la hexavalente (Jagupilla et al, 2009).

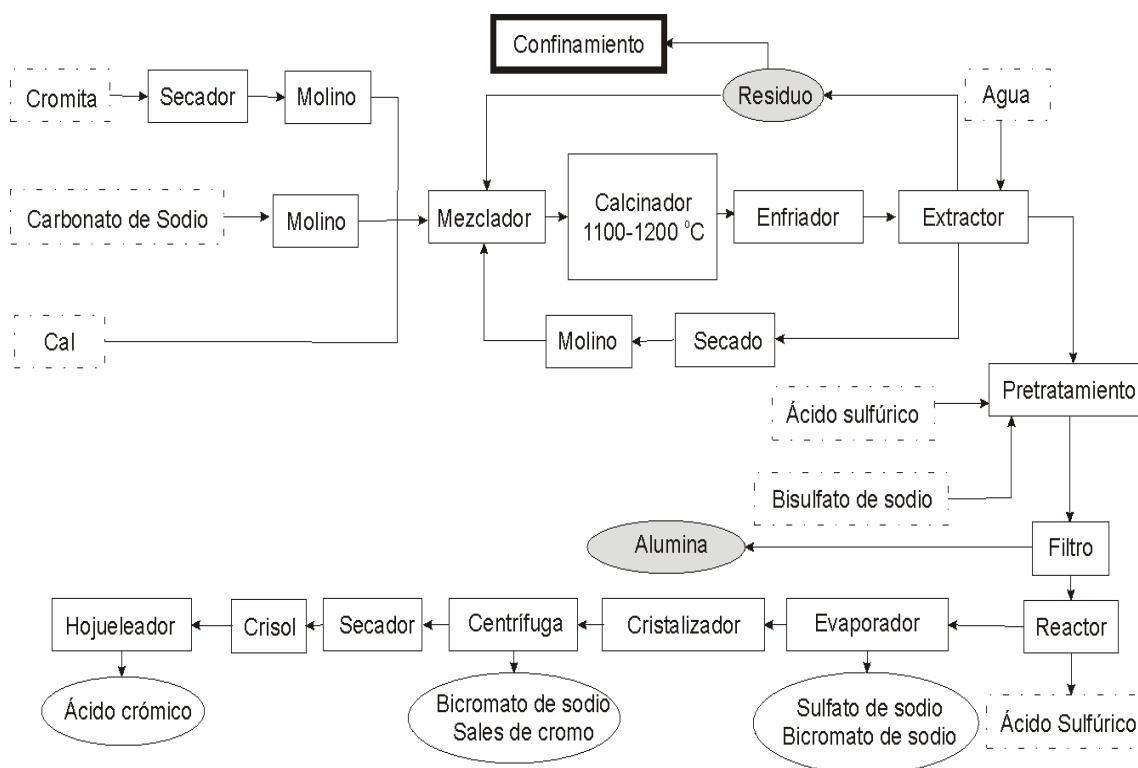
De acuerdo a Panichev et al, 2007, la reacción de este proceso es:



La extracción del cromato con agua seguida de la acidificación con  $H_2SO_4$  resulta en una disolución de la cual puede cristalizarse el  $Na_2Cr_2O_7$  (Housecroft & Sharpe, 2006). La figura 4 ilustra este proceso con un esquema simplificado.



**Figura 3. Esquema simplificado que explica los pasos en la producción de cromo metálico y algunos compuestos comerciales importantes de cromo. Los procesos en los que existe exposición al cromo están denotados por un triángulo negro. Los rectángulos sombreados se refieren a los pasos de la producción de cromatos (Nieboer, 1988).**



**Figura 4. Esquema del proceso de producción de cromatos a partir de cromita (García Gómez, 1999).**

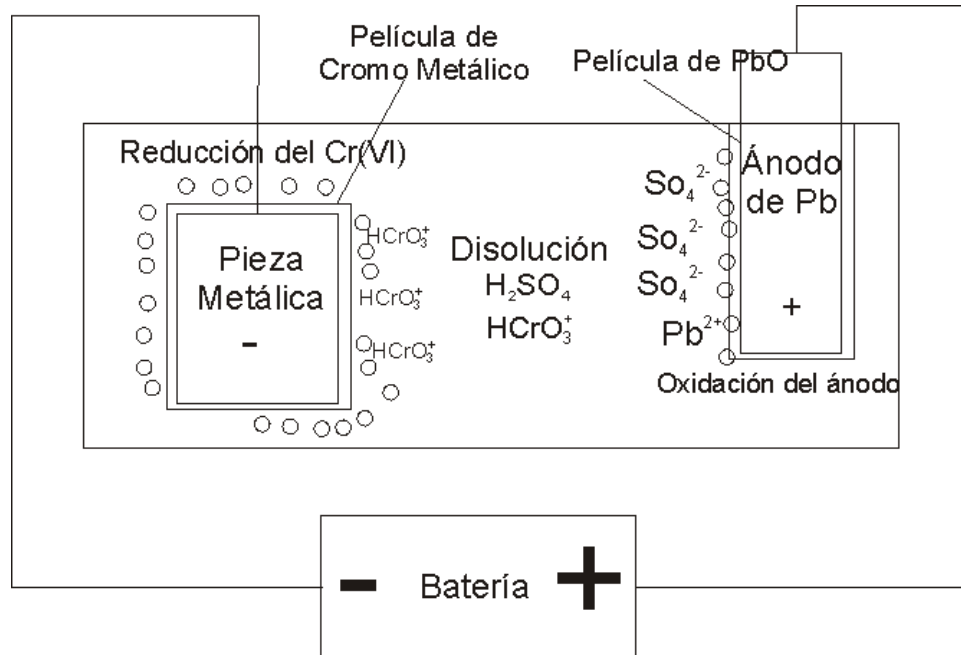
#### 1.1.4 Aplicaciones

Las aplicaciones del cromo y sus compuestos son muy variadas. La industria metalúrgica lo utiliza en la formación de aleaciones y aceros especiales. También existe un proceso de galvanización con cromo para cubrir con este elemento otros metales o materiales y darles mayor resistencia a la acción de agentes ambientales. El proceso es electrolítico y utiliza como electrolito una disolución de ácido sulfúrico y cromato (figura 5). Después del proceso electrolítico, el metal recubierto es pasivado con ácido crómico o nítrico (Gaulhofer et al, 1991).

En la industria química los compuestos de cromo son utilizados en muchos campos. El óxido de Cr(III) es utilizado como pigmento, catalizador y para la producción de cromo metálico. Otras aplicaciones de los compuestos de cromo se encuentran en las siguientes industrias: construcción (refractarios), impresión



(procesos de reproducción fotoquímica), petróleo (anticorrosivos), fósforos y fuegos artificiales como aditivo a mezclas inflamables (Gaulhofer et al, 1991).



**Figura 5. Esquema simple de galvanización con Cr(VI).**

En el proceso de curtido de pieles (figura 6) se emplean sales de Cr(III) que se forman por reducción de  $Na_2Cr_2O_7$  o  $K_2Cr_2O_7$  en disolución ácida con glucosa o melazas. La sal más utilizada es el sulfato de cromo(III)  $Cr_2(SO_4)_3$ . Esta sal se hidroliza manteniendo cromo trivalente en disolución para que penetre en la piel y reaccione con los componentes orgánicos, formando complejos bioinorgánicos de cromo trivalente con las proteínas que son los que imparten la estabilidad e impiden su degradación. El cuero se escurre, rebaja y divide mecánicamente para obtener un material llamado "wet blue", cuyo nombre se debe al color azul verde del sulfato de cromo (INE - SEMARNAP, 1999).

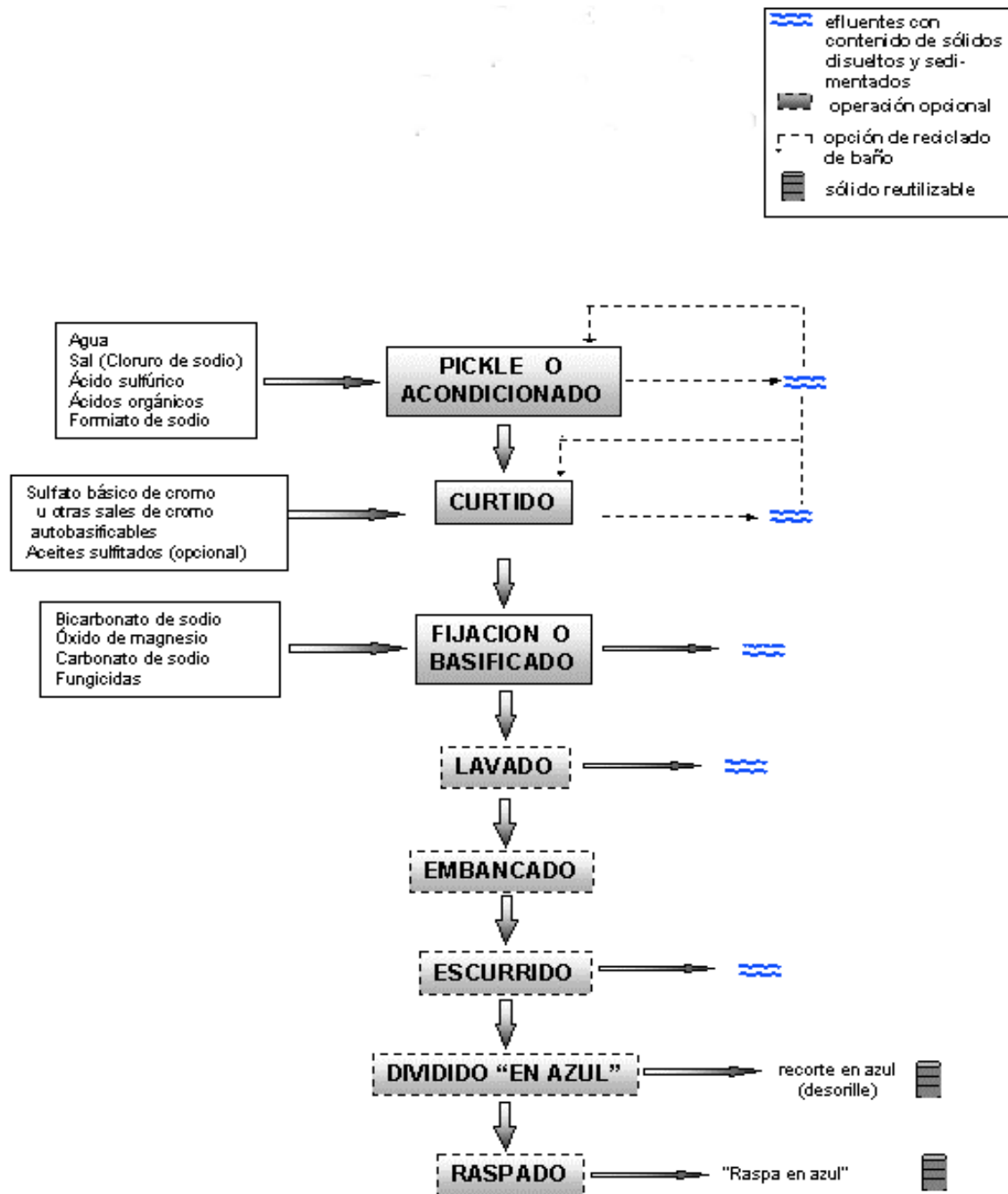


Figura 6. Esquema del proceso de curtido al cromo (INE - SEMARNAP, 1999).

## 1.2 Aspectos ambientales

### 1.2.1 Funciones vitales y toxicidad

El Cr(III) es un nutrimento *esencial* requerido para un metabolismo adecuado. Según el departamento de Salud y Servicios Humanos de E.E.U.U. una adecuada ingestión de este elemento en adultos está en el intervalo de 20-45 µg al día. Está informado que el Cr(III) es responsable del control de la glucosa y del metabolismo de lípidos en los mamíferos (Kotas & Stasicka, 2000).

Es notable que los casos de deficiencia de Cr(III) en humanos ocurren raramente y no se ha informado ninguna enfermedad específica debida a la deficiencia de cromo, semejante a las que se asocian con los otros minerales esenciales, por ejemplo la enfermedad de Wilson en gente con deficiencia de cobre (U S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2008). Se sabe que el picolinato de cromo se ha utilizado como un suplemento dietético para propiciar la pérdida de peso y aumentar la masa corporal magra; sin embargo, el papel del cromo en la regulación de la masa corporal, porcentaje de grasa y la reducción de peso es muy controvertido con resultados negativos y positivos (U S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2008).

El Cr(III) es poco tóxico y relativamente inmóvil en medio acuoso debido a su fuerte adsorción en suelos. En contraste, el Cr(VI) es móvil, pues es poco adsorbido en los suelos en condiciones naturales. En lo que concierne a sus efectos a la salud, los compuestos de Cr(VI) resultan nocivos e irritantes a causa de su alta solubilidad y difusividad, lo que les permite atravesar fácilmente las membranas biológicas (Weng et al 1994). Los efectos a la salud del Cr(VI) pueden variar dependiendo la vía de entrada al organismo (inhalación, ingestión o contacto directo) y pueden afectar los sistemas hematológico, inmunológico y reproductor (U S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2008). La figura 7 muestra un esquema de los efectos a la salud del Cr(VI).

Los efectos primarios no cancerígenos asociados con la exposición a los compuestos de Cr(VI) son: a) afectaciones respiratorias (irritación nasal y pulmonar), b) alteración de la función pulmonar, c) daños gastrointestinales, como irritación, ulceración y lesiones de estómago e intestino, d) inmunológicos, hematológicos y anemia, e) efectos en los órganos reproductores masculinos, incluyendo disminución en el conteo de espermatozoides y cambio histopatológico al epidídimo y f) de desarrollo. En adición, existen informes de irritación ocular y dérmica por contacto directo. También existe evidencia de que la exposición al Cr(VI) induce rupturas en las cadenas de ADN, aberraciones cromosómicas, desprogramación de la síntesis de ADN y reticulación de las proteínas del ADN. El mayor efecto inmunológico se presenta como alergia en la epidermis producido por exposiciones en la piel de individuos sensibles, y también pueden presentarse problemas respiratorios de sensibilización (U S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2008).

	Efecto Sistémico									
	Muerte	Agudo	Intermedio	Crónico	Inmunológico/Leucopénico	Neurrológico	Reproductivo	De desarrollo	Genotóxico	Cáncer
Inhalación	●	●	●	●	●		●	●	●	
Oral	●	●			●					●
Dérmica	●	●	●	●	●					

**Figura 7. Resumen de los efectos que el Cr(VI) puede llegar a causar en seres humanos dependiendo de su portal de entrada al organismo (U S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2008).**

El tracto respiratorio es la mayor vía de exposición al Cr(VI) en humanos y animales. Se han observado efectos respiratorios en trabajadores de industrias relacionadas con el cromo, especialmente la destrucción del septo nasal. Dicha

exposición se halla asociada a un aumento en el riesgo de contraer cáncer en el sistema respiratorio, particularmente bronquial y nasal. Existen numerosos estudios referentes a la mortalidad por cáncer entre empleados de la producción de cromatos. Estos estudios hacen evidente la relación entre la mortalidad por cáncer de pulmón y el empleo en este tipo de industria. El riesgo disminuye en forma importante en las industrias que cuentan con medidas de seguridad estrictas (U S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2008).

En cuanto a la toxicidad del Cr(III) sus principales efectos se han observado en los sistemas respiratorio e inmunológico. Los efectos respiratorios están asociados a la inhalación de la sustancia, mientras que los efectos inmunológicos están asociados al contacto con la piel de personas alérgicas. Estudios de exposición oral crónica a compuestos de Cr(III) en animales han demostrado que no existen efectos gastrointestinales, hematológicos, hepáticos, renales, cardiovasculares o endócrinos relacionados con su ingestión (U S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2008). Del mismo modo, no hay estudios epidemiológicos que demuestren incremento en el riesgo de contraer cáncer en poblaciones expuestas a compuestos de Cr(III) (Langard, 1989).

### **1.2.2 Fuentes antropogénicas**

Se estima que la quema de combustible fósil es la mayor fuente de emisiones de Cr(VI) a la atmósfera (Katz et al, 1994). También durante la producción de aleaciones el Cr(VI) puede escapar a la atmósfera en forma de polvo (Gaulhofer et al, 1991). Así mismo, durante el proceso de galvanización de metales, grandes volúmenes de desperdicios acuosos que contienen Cr(VI) deben ser tratados reciclando las sustancias utilizadas o bien removiendo el Cr(VI) por métodos de intercambio iónico u otros. Siempre existiendo el peligro de que el Cr(VI) contenido en líquidos y aerosoles escape al ambiente (Gaulhofer et al, 1991).

Los efluentes de la industria curtidora contienen Cr(III). El Cr(VI) no se encuentra en altas concentraciones en residuos de curtido, sin embargo, los efluentes de curtido y todos los bienes de cuero constituyen una fuente potencial de contaminación (Gaulhofer et al, 1991). Especialmente representan un riesgo cuando son utilizados como fuente de energía en hornos de ladrilleras u de otro tipo donde se dan las condiciones para que se oxide a Cr(VI). Sin embargo, el material orgánico con Cr(III), desecho del “wet blue” del proceso de curtido, puede comercializarse con empresas autorizadas para alimento de mamíferos carnívoros, por ejemplo perros y gatos, cuidando que la dosis sea la adecuada (INE - SEMARNAP, 1999).

El residuo sólido que queda después de la extracción de Cr(VI) del mineral de cromita (llamado COPR por sus siglas en inglés, “Chromite Ore Process Residue”) suele ser depositado en sitios de confinamiento y representa un problema de contaminación debido a que los cromatos que están contenidos en el residuo tienden a lixiviar y pueden contaminar el suelo y los mantos acuíferos cuando escapa del confinamiento. La concentración total de cromo en este residuo es de aproximadamente 0.5 % y puede contener hasta 2 % de Cr(VI) en base seca (Jagupilla et al, 2009). Un informe del año 2008 afirma que la industria estadounidense produce anualmente cantidades alrededor de 5 000 millones de libras de COPR, que equivalen a 2 270 millones de toneladas de desechos. El 82 % de estos desechos son depositados en confinamientos de residuos industriales (U S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2008).

### **1.2.3 Normatividad ambiental**

Algunas consideraciones importantes acerca del manejo de residuos peligrosos son:

La ley general para la prevención y gestión integral de residuos (LGPIR) establece que “La clasificación de un residuo como peligroso, se establecerá en las normas oficiales mexicanas que especifiquen la forma de determinar sus

características, que incluyan los listados de los mismos y fijen los límites de concentración de las sustancias contenidas en ellos, con base en los conocimientos científicos y las evidencias acerca de su peligrosidad y riesgo”.

El artículo 45 señala que “los generadores deberán dejar libres de residuos peligrosos y de contaminación que pueda representar un riesgo a la salud y al ambiente, las instalaciones en las que se hayan generado éstos, cuando se cierren o se dejen de realizar en ellas las actividades generadoras de tales residuos” y el artículo 69 dice que “Las personas responsables de actividades relacionadas con la generación y manejo de materiales y residuos peligrosos que hayan ocasionado la contaminación de sitios con éstos, están obligadas a llevar a cabo las acciones de remediación conforme a lo dispuesto en la presente Ley y demás disposiciones aplicables”.

Es pertinente mencionar las siguientes normas, las cuales están relacionadas con la identificación y manejo de residuos peligrosos mencionado en la LGPIR, así como con la contaminación ocasionada por residuos contaminados con Cr(VI):

**NOM-052-SEMARNAT-2005** (QUE ESTABLECE LAS CARACTERÍSTICAS, EL PROCEDIMIENTO DE IDENTIFICACIÓN, CLASIFICACIÓN Y LOS LISTADOS DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS). Los residuos peligrosos, en cualquier estado físico, por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, inflamables, tóxicas, y biológico-infecciosas, y por su forma de manejo pueden representar un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud de la población en general, por lo que es necesario determinar los criterios, procedimientos, características y listados que los identifiquen. Los avances científicos y tecnológicos y la experiencia internacional sobre la caracterización de los residuos peligrosos han permitido definir como constituyentes tóxicos ambientales, agudos y crónicos a aquellas sustancias químicas que son capaces de producir efectos adversos a la salud o al ambiente. Establece que el contenido de Cr(VI) en el

extracto PECT (Procedimiento de Extracción de Constituyentes Tóxicos) de un residuo es de 5 mg/L.

**NOM-053-SEMARNAT-1993** (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). Describe el procedimiento para realizar el procedimiento de extracción de componentes tóxicos, mediante una disolución amortiguadora de ácido acético que simula las características de los lixiviados de la descomposición anaerobia de los residuos sólidos municipales. Si al efectuarse un análisis físico-químico completo del residuo en cuestión no se encuentran en el mismo los constituyentes regulados en la NOM-052-ECOL-1993 o están presentes a bajas concentraciones de modo que no rebasen los límites máximos permisibles, no es necesario llevar a cabo la prueba de extracción.

**NMX-AA-132-SCFI-2006** (MUESTREO DE SUELOS PARA LA IDENTIFICACIÓN Y LA CUANTIFICACIÓN DE METALES Y METALOIDES, Y MANEJO DE LA MUESTRA) Que establece especificaciones generales para el muestreo de suelos cuyo contenido de metales y metaloides requiere ser identificado y cuantificado en el sitio en estudio, para el caso de contaminación, ser remediados. Se reconoce que tanto los programas de muestreo como la remediación de un suelo responden a las características específicas del sitio, por lo que no hay un protocolo o conjunto de procedimientos que puedan cumplir con todas las condiciones. Con esta Norma, se prevé establecer una guía general para la conducción de los muestreos de los suelos. La aplicación de lo establecido en ella supone que ha habido un proceso sistemático de revisión de documentos, mapas e información del sitio, para determinar si una propiedad es o podría estar contaminada, y para establecer la ubicación de la posible contaminación. Con base en el Plan de Muestreo, según lo establecido en esta Norma, y la aplicación de métodos analíticos, se podrá definir la naturaleza y extensión de la contaminación.



**NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004** (CRITERIOS PARA DETERMINAR LAS CONCENTRACIONES DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR ARSÉNICO, BARIO, BERILIO, CADMIO, CROMO(VI), MERCURIO, NÍQUEL, PLATA, PLOMO, SELENIO, TALIO Y/O VANADIO). Establece diferentes alternativas para determinar la concentración objetivo a la cual se debe remediar un suelo. Estas opciones incluyen las concentraciones de referencia (totales y solubles) que esta Norma presenta, la determinación de concentraciones de fondo del suelo, el cálculo de concentraciones específicas conforme a las características propias del sitio y de concentraciones basadas en la biodisponibilidad de los contaminantes. En el caso de la contaminación provocada por Cr(VI) establece como concentraciones de referencia 280 mg/kg para uso agrícola/residencial/comercial y 510 mg/kg para uso industrial.

**NMX-AA-044-SCFI-2001** (ANÁLISIS DE AGUAS - DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS) Esta norma se refiere al procedimiento de recolección, preservación y almacenamiento de muestras de aguas naturales, potables, residuales y tratadas. Así como el procedimiento de cuantificación de Cr(VI) en las mismas por espectrofotometría UV-visible.

#### **1.2.4 Métodos de manejo de los residuos y suelos contaminados con Cr(VI)**

El camino clásico para manejar el problema ambiental de Cr(VI) en suelos es un proceso de dos pasos: reducir el cromo a su estado trivalente y entonces precipitarlo como hidróxido (Wilson & Clarke, 1994). Algunos agentes reductores para este propósito son mostrados en la tabla 3.

**Tabla 3. Ejemplos de agentes reductores para el Cr(VI) (Wilson & Clarke, 1994).**

Agente	Intervalo óptimo de pH	Comentarios
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	<3	La reducción ocurre sobre un amplio intervalo de pH pero disminuyendo su rapidez conforme aumenta el pH; poco costosa.
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NaHSO <sub>3</sub>	2-3	La reducción depende del pH; evolución del SO <sub>2</sub> ; poco costosa.
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	>7	Poco efectiva a pH altos, evolución de H <sub>2</sub> S a pH bajo.
Sulfitos solubles	7-10	Muy costosa; usada sólo con metales preciosos.
Hidrazina		Problemas de manejo y seguridad.

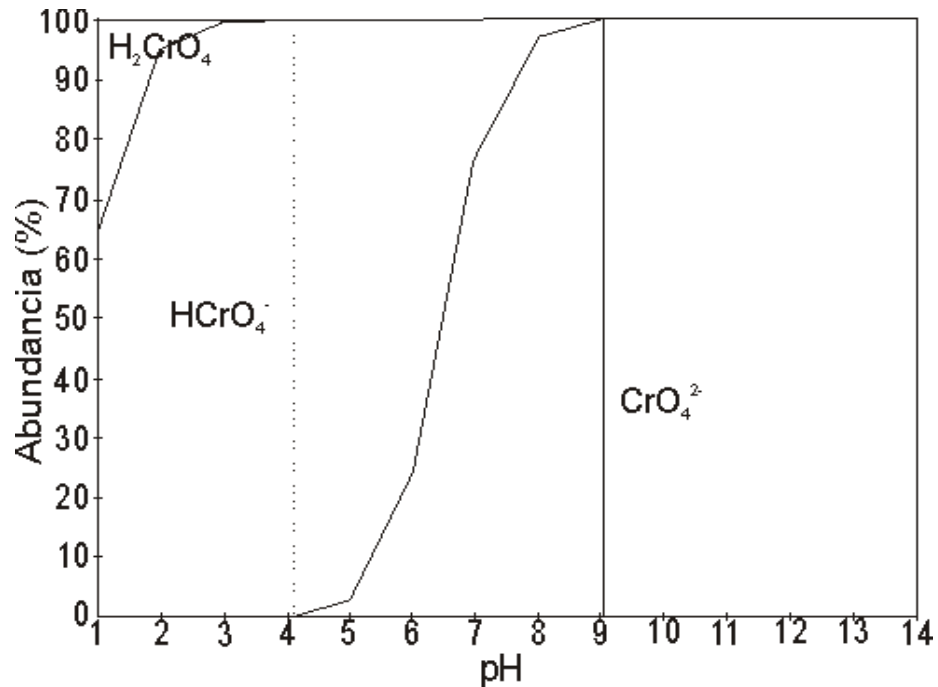
Adicionalmente, de acuerdo con Graham *et al*, 2006, el polisulfuro de calcio (CaS<sub>x</sub>) resultó útil en la remediación de agua contaminada en Glasgow en un intervalo de pH de 8-13, mostrando una rapidez y efectividad superiores a las mostradas por otros agentes como por ejemplo Fe(II) y materia orgánica.

La transformación de Cr(VI) a Cr(III) suele ocurrir también en un medio rico en ion ferroso en disolución, al igual que con compuestos de azufre o materia orgánica en el suelo, todos estos métodos han sido desarrollados para tratamiento de agua o suelo en condiciones ácidas o de pH neutro (Graham *et al*, 2006).

Un agente reductor que trabaja con Fe(II) es la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), un material ferromagnético constituido por una mezcla de óxidos de Fe(II) y Fe(III). En este caso la reacción se logra por el contacto entre el Cr(VI) disuelto con la superficie del material magnetita, el cual no se disuelve. Al igual que con el FeSO<sub>4</sub> su acción reductora es más rápida y significativa a pH ácido, disminuyendo su eficacia conforme aumenta el pH. A valores básicos de pH los hidróxidos de Fe(III) y Cr(III) formados con la reducción del Cr(VI) se depositan en la superficie de la magnetita. La magnetita basa su acción reductora en la transferencia de

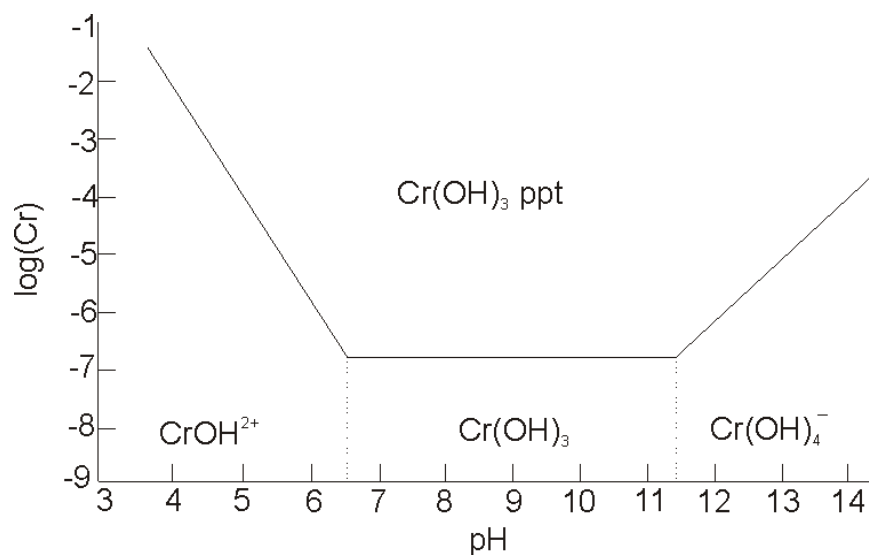
electrones, los hidróxidos que se adsorben en ella tienen una naturaleza aislante que evita la transferencia de electrones desde las capas más profundas de la magnetita, pasivando la superficie y suspendiendo el proceso redox. Otro inconveniente de que el medio tenga pH básico al momento de aplicar la reducción con magnetita es que la superficie de la magnetita se carga negativamente, propiciando una repulsión electrostática entre ella y el Cr(VI) disuelto que está presente en forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , situación que también inhibe la reacción redox (He & Traina, 2005).

El comportamiento de las distintas especies del cromo en medio acuoso depende del pH. A concentraciones menores a 10 mM, el Cr(VI) puede existir como  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ , y  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Con un pH mayor a 6.5,  $\text{CrO}_4^{2-}$  es la especie predominante;  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  predomina a pH menor a 0.9; y  $\text{HCrO}_4^-$  se encuentra en el intervalo 0.9-6.5 (Palmer et al, 1991). En la figura 8 se ilustra un diagrama de especiación para Cr(VI) acuoso a distintos valores de pH. Para concentraciones de Cr(VI) superiores a 10 mM, el  $\text{HCrO}_4^-$  forma dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . La presencia de iones cromato ( $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) en agua contaminada por cromo puede ser distinguida por la presencia de un color amarillo en el líquido a concentraciones superiores a 1 mg/L, mientras que la presencia del ion dicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  tiñe el agua de un color naranja (Palmer et al, 1991).

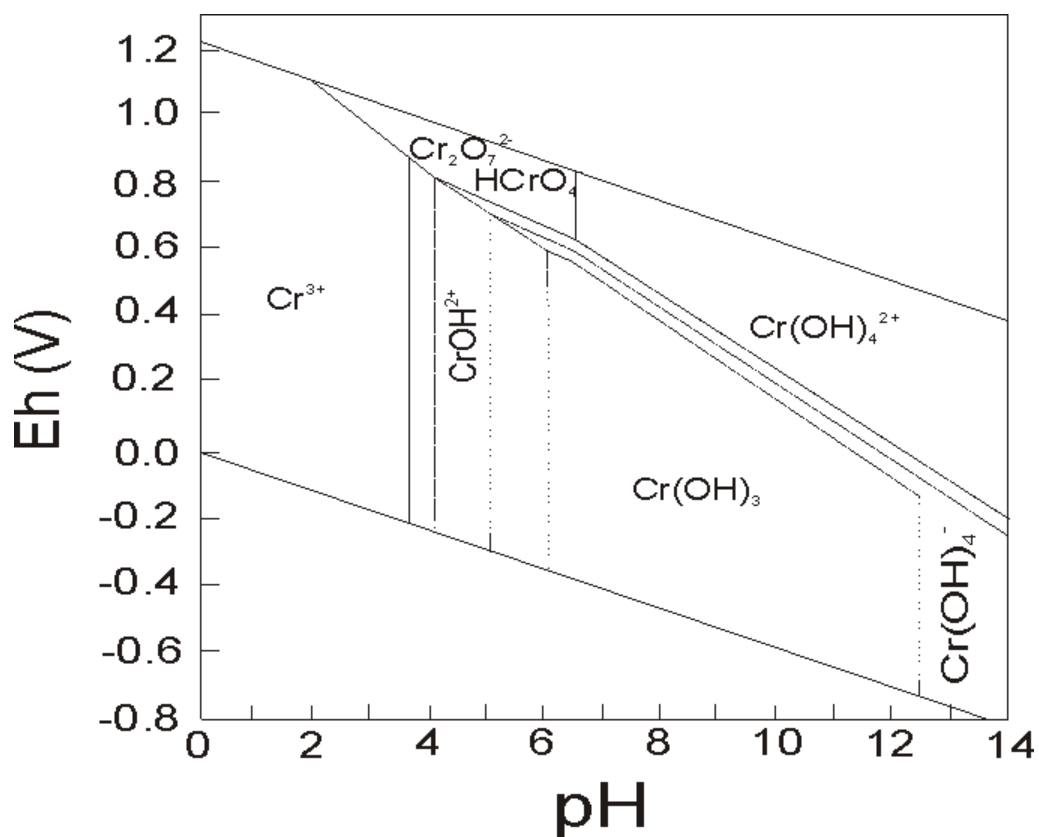


**Figura 8. Diagrama de especiación para Cr(VI) (Kotas & Stasicka, 2000)**

La forma predominante de Cr(III) en un sistema Cr(III)-H<sub>2</sub>O a un pH menor a 3 es Cr<sup>3+</sup>. En el suelo a pHs bajos, la pequeña cantidad de cargas negativas presentes en el suelo, inhibe la sorción de Cr(III) por repulsión electrostática, si el pH se eleva las cargas negativas aumentan y la sorción aumenta (Xiong et al, 2006). Si se incrementa de manera continua el pH se presenta la hidrólisis y se convierte en la reacción dominante en secuencia, las respectivas especies de Cr(III) para cada reacción de hidrólisis son: CrOH<sup>2+</sup>, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cr(OH)<sub>3</sub>, y Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> (Xiong et al, 2006), con Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> presente a pH entre 6.27 y 6.84 (Palmer et al, 1991). La especie Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> sólo existe a pH superior a 11.5 (Xiong et al, 2006). Para una representación esquemática de este comportamiento, en la figura 9 se presenta la especiación del Cr(III) a distintos valores de pH y la figura 10 muestra un diagrama conjunto de potencial redox y pH para las especies de Cr(III) y Cr(VI) en medio acuoso.

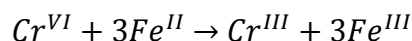


**Figura 9. Diagrama de especiación para hidróxidos de Cr(III) (Banerjee & Nesbitt, 1999)**

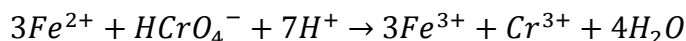


**Figura 10. Potencial redox vs pH para un sistema Cr-Agua a 25 °C (Palmer et al, 1991) y (Walton, 1988).**

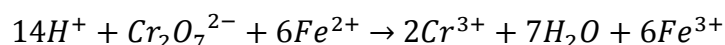
La reducción de Cr(VI) en el suelo por ion ferroso puede ser descrita por las siguientes reacciones:



Para el ion cromato:



Para el ion dicromato:



En el COPR el pH alcalino del residuo favorece la precipitación del Fe(II) como hidróxidos de Fe(II) o carbonatos y también propicia la oxidación del Fe(II) a Fe(III) por acción del oxígeno (Jagupilla et al, 2009). A pH alcalinos existe competencia entre el O<sub>2</sub> y el Cr(VI) por oxidar al Fe(II) ya que como se mostró en la figura 2 el potencial redox del Cr(VI) desciende al aumentar el pH. Si el sistema tiene un pH=8 y existe oxígeno disuelto en el medio donde se planea realizar la reducción de Cr(VI), la oxidación de Fe(II) por el O<sub>2</sub> será mayor que la oxidación por Cr(VI) (He & Traina, 2005). De esto se deduce que es fundamental controlar el valor de pH de los residuos ricos en Cr(VI) durante la remediación con Fe(II). Es recomendable entonces añadir ácido ya que desestabiliza los minerales que contienen Cr(VI) en el COPR y favorece la reacción de reducción a Cr(III) (Jagupilla et al, 2009).

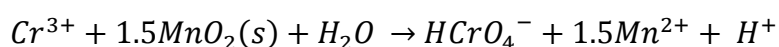
El Cr(III) y el Fe(III) pueden hidrolizarse, combinarse y precipitarse en una serie de sólidos. Resultados experimentales muestran que la reducción se lleva a cabo de un modo casi instantáneo y llega al equilibrio en menos de 5 minutos; sin embargo, cuando la fuente de Fe(II) son minerales contenidos en el suelo, como la biotita [K(Mg,Fe)<sub>3</sub> (Al,Fe) Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (OH,F)<sub>2</sub>], la rapidez de reducción dependerá de la disolución de Fe(II) contenido en estos minerales (Eary et al, 1989). Con un pH mayor a 5 el Cr(III) se vuelve menos soluble, esto es debido a que se favorece la formación de Cr(OH)<sub>3</sub> insoluble y aumenta su adsorción en el suelo. Hay que

destacar que la adsorción del Cr(VI) en suelos aumenta al disminuir el pH, mientras que el Cr(III) aumenta su adsorción al aumentar el pH (Walton, 1988). En cuanto a la cinética de la reacción, Sedlak & Chan, 1997, afirman que dentro de un intervalo de concentraciones de 0.3-10 mM para el Fe(II) y de 0.9-600 mM para el Cr(VI) la reacción sigue una cinética de primer orden respecto a ambas especies.

Una posibilidad que debe considerarse al realizar la reducción de Cr(VI) con fines de remediación es la posibilidad de una posterior oxidación del material reducido. Es importante considerar los siguientes aspectos. La oxidación del Cr(III) a Cr(VI) en condiciones naturales ha sido atribuida a la reacción del Cr(III) con MnO<sub>2</sub> y también con oxígeno.

En lo que se refiere a la oxidación por oxígeno ambiental se sabe que a temperatura ambiente no se observa oxidación del Cr(III) contenido en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; sin embargo, a una temperatura de 200-300 °C en condiciones aeróbicas la producción de Cr(VI) es significativa (Apte et al, 2006). También se ha determinado que la presencia de Cr(VI) en suelos no contaminados de áreas remotas de Sudáfrica está conectada con la oxidación de Cr(III) con oxígeno atmosférico durante incendios de matorrales (Panichev et al, 2007).

La oxidación del Cr(III) por óxidos de manganeso está dada por la reacción:



Esta reacción está controlada por la disponibilidad de Cr(III) en disolución que pueda entrar en contacto con la superficie del MnO<sub>2</sub> presente. Aún en presencia de MnO<sub>2</sub> y las condiciones de pH adecuadas, una gran cantidad de Cr(III) no se oxidará si hay poco Cr(III) soluble (Apte et al, 2006).

A pH básicos aumenta la cantidad de cargas superficiales negativas en el suelo, lo cual aumenta la sorción y evita la disolución del Cr(III) restringiendo su interacción con el MnO<sub>2</sub>. En condiciones ácidas el MnO<sub>2</sub> puede oxidar fácilmente al Cr(III) debido a que no ocurren procesos de precipitación ni sorción del Cr(III) (Xiong et al, 2006). Sin embargo, cuando disminuye el pH el Mn(IV) puede

reducirse fácilmente a Mn(II) con otra sustancia, evitando la oxidación del Cr(III). También es notable que, aún cuando la sorción del Cr(III) en el suelo reduce su oxidación, este efecto se ve abatido si la cantidad de MnO<sub>2</sub> aumenta. De cualquier modo, esta circunstancia se puede controlar si el sistema contiene una cantidad significativa de materia orgánica, pues ésta inhibe la oxidación del Cr(III) (Stepniewska et al, 2004).

Estos datos sugieren que por ejemplo, después de la reducción de los residuos del procesado de cromita, dicho residuo debe mantenerse en condiciones específicas que prevengan su oxidación.

### 1.3 Técnicas analíticas

#### 1.3.1 Espectrofotometría UV-visible

La técnica colorimétrica principalmente usada para determinar la concentración de Cr(VI) en una muestra se basa en la reacción de Cr(VI) con difenilcarbazida para formar difenilcarbadiazona y Cr(III) que es un sistema colorido violeta-rojizo que ha sido popularizado por su sensibilidad y selectividad (Pflaum, 1956). La reacción asociada a este fenómeno es:



La espectrofotometría es un conjunto de técnicas que utilizan la luz para medir concentraciones químicas. Cuando una muestra absorbe luz, la intensidad del haz de luz que la atraviesa disminuye. La intensidad ( $P$ ) es la energía por segundo y por unidad de área del haz de luz. El principio por el cual funciona un espectrofotómetro es hacer pasar la luz a través de un monocromador (prisma, red de difracción o filtro) para seleccionar una longitud de onda. La luz de una sola longitud de onda se llama luz monocromática, es decir, de un solo color. La luz



monocromática con intensidad  $P_0$ , incide en una muestra con longitud  $b$ , la intensidad del haz de luz que emerge por el lado opuesto de la muestra es  $P$ , si la muestra absorbió luz, entonces  $P < P_0$ .

La absorbancia se define como  $A = \log(P_0/P)$ , el valor de  $A$  es directamente proporcional a la concentración  $c$  de la especie que absorbe la luz en la muestra. La ley de Lambert-Beer es la ecuación fundamental de la espectrofotometría e indica que  $A = \epsilon bc$  (Harris, 2007).

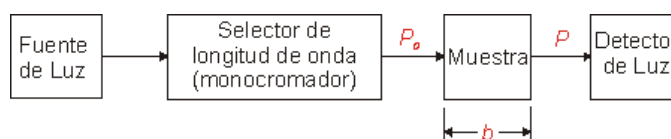
Donde:

$A$  = Absorbancia

$\epsilon$  = Absortividad molar (L/mol·cm) (característica que nos dice cuánta luz absorbe una sustancia a una longitud de onda determinada)

$b$  = Paso óptico (cm)

$c$  = Concentración de la muestra (mol/L).

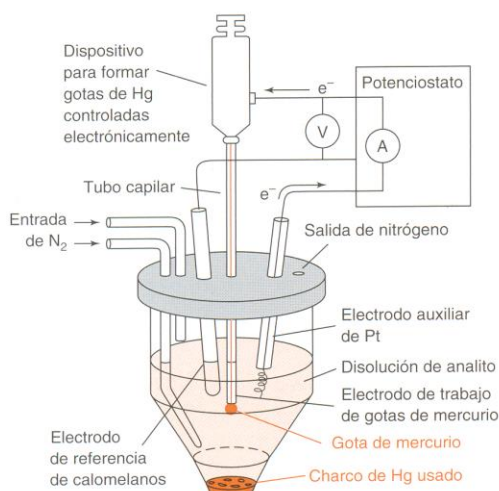


**Figura 11. Diagrama sencillo de un espectrofotómetro (Harris, 2007).**

El método de la difenilcarbazida no puede utilizarse en suelos donde existen agentes reductores naturales, como es la materia orgánica natural, o introducidos por la actividad humana. En esos casos cuando se disminuye el pH, el Cr(VI) se reduce a Cr(III) y no se lleva a cabo la reacción de oxidación a difenildicarbazona, sesgando el resultado analítico.

### 1.3.2 Polarografía

La técnica esquematizada en la figura 12 está basada en la relación que existe entre corriente y voltaje durante un proceso electroquímico y en que la intensidad de corriente es proporcional a la concentración del analito en la muestra.



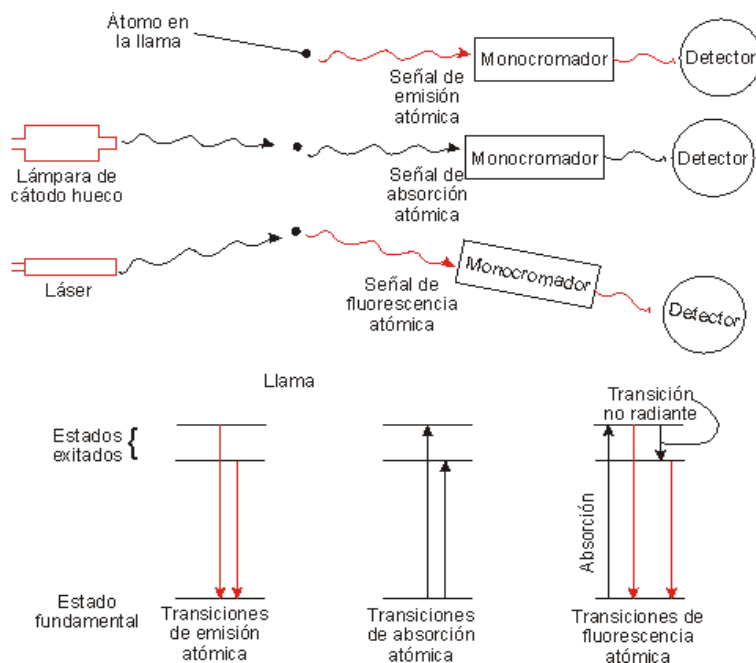
**Figura 12. Aparato de polarografía que presenta un electrodo de gota de mercurio (Harris, 2007).**

El oxígeno presente en la disolución de la muestra a analizar es desplazado mediante burbujeo con nitrógeno antes de iniciar. El proceso de medición se puede llevar a cabo mediante un dispositivo con un electrodo de gota de mercurio el cuál sostiene una gota de mercurio en la base de un capilar. Después de aplicar una intensidad de corriente, el dispositivo separa mecánicamente la gota. A continuación se suspende una nueva gota y se hace la siguiente medición. Al alcanzar determinado voltaje la corriente aumenta rápidamente al comenzar la reacción redox (Harris, 2007).

Cuando en un suelo se realiza una extracción con hidróxido de sodio y la medición de los cromatos se realiza polarográficamente, no se presentan interferencias por la presencia de agentes reductores en la matriz ambiental.

### 1.3.3 Espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP)

Las técnicas de espectrometría (figura 13) se basan en la descomposición de una muestra en átomos mediante una llama o un plasma (gas muy caliente formado por iones y electrones libres).



**Figura 13. Esquema generalizado de la espectrometría y comparación entre absorción, emisión y fluorescencia de átomos en una flama (Harris, 2007).**

La concentración de átomos en fase vapor se determina midiendo la absorción o emisión a longitudes de onda características del elemento. En la emisión atómica las colisiones de átomos en un plasma muy caliente elevan los átomos a estados electrónicos excitados, desde los cuales pueden emitir fotones

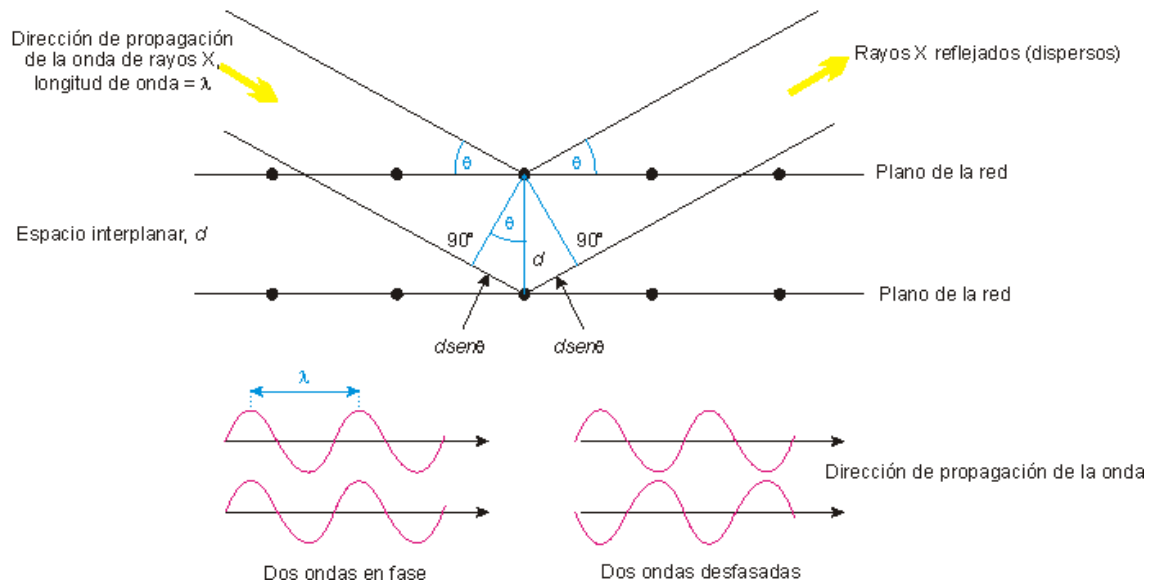
al volver a su estado fundamental. La intensidad de la emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

La muestra se introduce al sistema por medio de un nebulizador ultrasónico, que transforma la disolución acuosa en aerosol. La luz emitida por los átomos de los elementos en el ICP es convertida a señales eléctricas por medio de un fotomultímetro. Estas señales son medidas cuantitativamente utilizando una curva de calibración. Un espectro de emisión por plasma acoplado inductivamente puede medir hasta 70 elementos simultáneamente.

En absorción atómica los átomos absorben parte de la luz que llega al detector. La emisión atómica procede de átomos que se encuentran en estado excitado a causa de gran energía térmica. Para observar fluorescencia atómica, los átomos se excitan con una lámpara externa de láser (Harris, 2007).

#### **1.3.4 Difracción de rayos X en polvos**

El método de difracción de rayos X es ampliamente utilizado para la determinación de estructuras de sólidos. Al hacer incidir rayos X en distintas direcciones sobre un sólido, los diferentes iones los dispersan en diferentes ángulos (figura 15). En consecuencia, pueden detectarse diferentes tipos de iones al comparar los patrones de intensidad de los rayos reflejados. Un difractómetro de rayos X consiste típicamente en una fuente de rayos X, un soporte para la muestra, un plato giratorio para permitir la variación del ángulo de los rayos X incidentes y de la cara de la muestra y de un detector de rayos X (Housecroft & Sharpe, 2006).



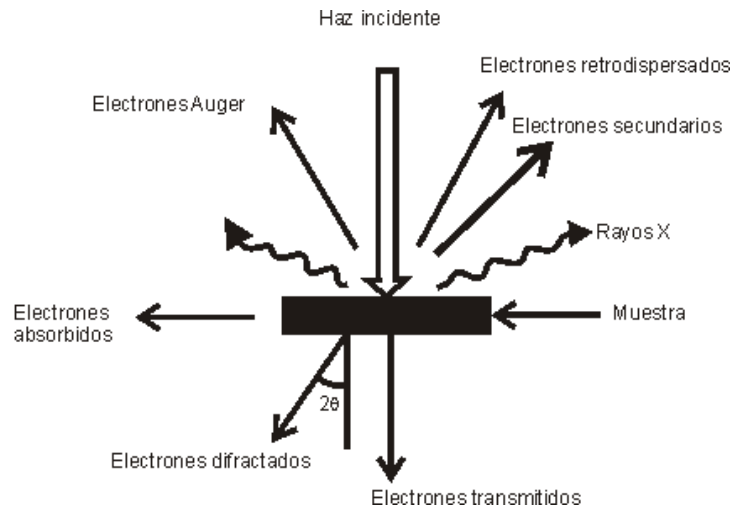
**Figura 15. Esquema de la difracción de rayos X (Housecroft & Sharpe, 2006).**

### 1.3.5 Microscopía electrónica de barrido

Los electrones son partículas cargadas que se pueden enfocar mediante un campo eléctrico o magnético. Mediante aceleraciones de electrones a velocidades muy altas se pueden obtener longitudes de onda tan pequeñas como 0.004 nm, imperceptibles para el ojo humano (Chang, 2010).

El microscopio electrónico consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadores, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. Se hace incidir un haz de electrones sobre una muestra sólida, el haz emitido interacciona con la muestra y se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer una caracterización estructural y química de ésta. Estas señales, ilustradas en la figura 16, son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, electrones Auger transmitidos y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos tener una imagen topográfica de ella. Los electrones absorbidos nos dan una idea de la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la

composición química de la muestra y permiten analizarla químicamente. El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de los sólidos con una alta resolución. El MEB hace barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía, y genera una imagen punto a punto de ella (Yacamán & Reyes, 1995).



**Figura 16. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra (Yacamán & Reyes, 1995).**

Algunos microscopios electrónicos de barrido se encuentran acoplados a un dispositivo EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), el cual permite la detección y cuantificación de la energía asociada a cada elemento permitiendo realizar un análisis elemental. Los rayos X emitidos tienen una energía característica propia de cada elemento. El EDS puede proporcionar una medición cualitativa rápida o cuantitativa si se utilizan los estándares adecuados.

## **1.4 Características generales del sitio de estudio**

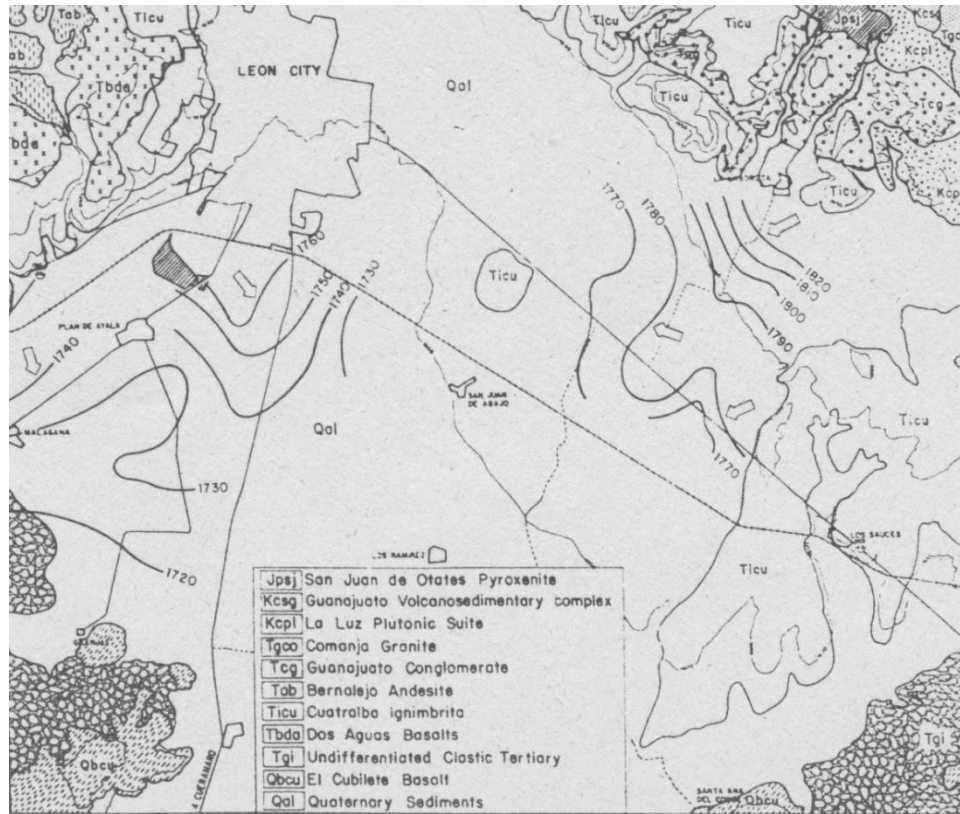
### **1.4.1 Características físicas**

La región del Bajío, donde se encuentra el sitio de estudio, se extiende al sur y oeste de la Sierra de Guanajuato. Está formada por vastas llanuras de constitución volcánica. Esta región es llamada el “Granero de la República” debido a su fertilidad (Vargas, 1939). El municipio cuenta con los ríos de Santiago y León, los cuales son útiles para el riego de algunas de sus tierras. Otros terrenos son de temporal y algunos más constituyen lomeríos poco productivos (Gonzalez, 2000). El acuífero de la región está localizado sobre la falla Bajío. Al este del Valle el agua subterránea fluye en dirección noreste-suroeste, mientras que al oeste el flujo es noroeste-sureste (Armienta et al, 1999).

En general, el municipio donde se encuentra el sitio de estudio presenta un terreno plano y las pocas elevaciones que tiene son los cerros: El Jardín, Los Calzones, Los Salados, San Cristóbal, San Lorenzo del Lobo y California. La altura promedio de estas elevaciones es de 2 900 metros sobre el nivel del mar (González, 2000).

El clima es templado y muy benigno. Su temperatura máxima es de 37 °C y la mínima es de 0.3 °C, siendo la media anual de 19.4 °C. La precipitación pluvial anual es de 967 milímetros (sanfrancisco.gob.mx, 2006).

En cuanto al aspecto geológico, las rocas en el estado de Guanajuato son predominantemente volcánicas e intrusivas, las restantes son sedimentarias o metamórficas. En la figura 17 se observan algunas de las características geológicas de la zona.



**Figura 17. Localización y geología regional del Valle de León. Las flechas representan la dirección del flujo del agua subterránea (Armienta M. A., 1993).**

Entre las rocas volcánicas se encuentran andesitas de hiperstona y augita, riolitas y basaltos, que se presentan a veces acompañadas de sus respectivas tobas y brechas. Las rocas intrusivas corresponden a granitos, sienitas, dioritas, gabros y diabasas. Las rocas graníticas están presentes en el centro y oeste del estado. Las rocas sedimentarias y metamórficas corresponden a pizarras arcillosas, magras, calizas, conglomerados y areniscas de diversos granos (Vargas, 1939).

#### 1.4.2 Características socioeconómicas

El desarrollo que ha alcanzado la industria del curtido de pieles en esta región hace evidente la importancia de los compuestos de cromo en la población.



A mediados del siglo pasado se instalaron los primeros talleres para la fabricación de calzado, industria que prosperó a pasos agigantados (sanfrancisco.gob.mx, 2006). Por su parte, la economía de la ciudad de León depende fuertemente de la industria del curtido y la fabricación de zapatos, para 1998 estas actividades arrojaron una remuneración de 1 623 108 000 pesos en León (INEGI, 2002). La tabla 4 muestra la relación del personal ocupado en los distintos sectores de actividad industrial y muestra la importancia de la industria curtidora en el municipio de León.

**Tabla 4. Personal ocupado en las actividades manufactureras por principales subsectores de actividad seleccionados en el municipio de León 1998 (INEGI, 2002).**

<b>Ramo Industrial</b>	<b>Personal Ocupado</b>
Industria alimentaria	4 972
Bebidas y del tabaco	2 023
Fabricación de insumos textiles	1 656
Fabricación de prendas de vestir	5 258
Fabricación de productos metálicos	2 916
Fabricación de productos de cuero, piel y materiales sucedáneos, excepto prendas de vestir	65 958
Industria del papel	2 258
Industria del plástico y del hule	8 791

En los primeros 8 años de este siglo la industria del cuero sufrió una grave crisis debido a prácticas de competencia desleal por parte de fabricantes extranjeros. En el año 2003 existían solamente 641 empresas que funcionaban al 40 % de su capacidad, mientras que una década antes había alrededor de 1 800 tenerías en activo (Álvarez, 2003). Sin embargo, a partir de 2009 el sector de curtido en Guanajuato ha empezado a recuperarse y en ese año se exportaron productos por 303 millones de dólares, y las expectativas para este año (2010)

son de lograr un repunte general de un 10 a un 15 por ciento del año anterior para una recuperación no sólo en exportación sino también en trabajo de mercado interno (Zapiáin, 2010).

#### **1.4.3 Antecedente de contaminación por cromo**

Existen informes previos donde se ha detectado contaminación por cromo en el acuífero de la zona de estudio y se han identificado distintas fuentes. Una de ellas es la infiltración natural de Cr(VI) a través de las rocas ultramáficas hasta el acuífero en el norte del valle, y otras son de origen antropogénico, entre ellas el uso de cenizas de ladrillo como fertilizante, las descargas de la industria del curtido de pieles y la lixiviación producida por los residuos de la producción de cromatos (Armienta et al, 1996).

En la región se cuenta con un programa permanente de monitoreo del agua subterránea. El muestreo se hace de manera mensual en un conjunto de pozos específicos. Las muestras son tomadas y analizadas por un laboratorio acreditado por la EMA (Entidad Mexicana de Acreditación), para determinar el nivel de contaminación del agua en la región.

#### **1.4.4. Características generales del confinamiento en estudio**

El sitio de confinamiento de residuos contiene aproximadamente 25 600 m<sup>3</sup> de residuo contaminado con Cr(VI). Los materiales de desecho se envolvieron en una geomembrana plástica para evitar la lixiviación de Cr(VI) a los mantos freáticos. Adicionalmente está cubierto con una capa de arcilla compactada de aproximadamente 80 cm de espesor. Está rodeado de terrenos de cultivo y junto a él se encuentra una vivienda.

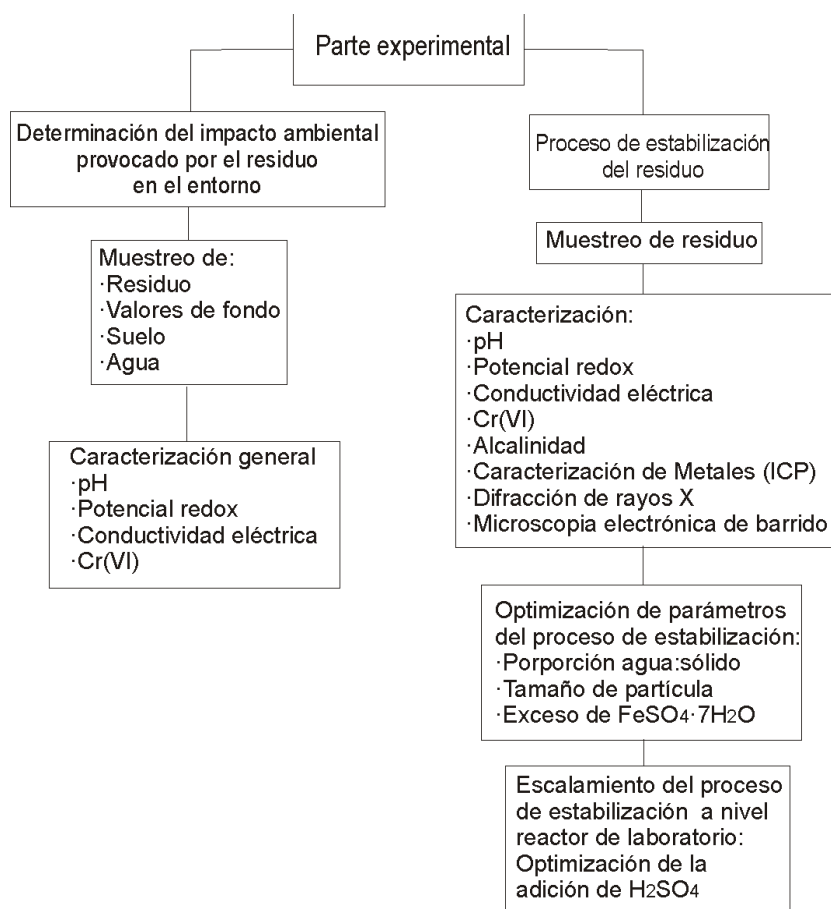
No se cuenta con informes de caracterización general del residuo enterrado en el sitio de confinamiento. Sin embargo, hay informes de la composición de los residuos generados por la planta industrial, los cuales se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5. Composición general de un residuo de procesamiento de cromita para obtener cromatos (García Gómez, 1999).**

<b>Material</b>	<b>Fórmula</b>
Cromato de sodio	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$
Brownmillerita	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
Illita	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$
Calcita	$\text{CaCO}_3$
Sulfato de Magnesio	$\text{MgSO}_4$
Cuarzo	$\text{SiO}_2$
Cromita	$\text{Fe}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$

## 2. PARTE EXPERIMENTAL<sup>1</sup>

El diagrama de la figura 18 presenta un resumen de las actividades experimentales realizadas en esta tesis, cuyos objetivos fueron: 1) la determinación del impacto ambiental ocasionado en el entorno del sitio de confinamiento y 2) la estabilización del residuo mediante la obtención a nivel laboratorio de un proceso que optimice las variables de operación que tiene el actual proceso de tratamiento con que cuenta la empresa.



**Figura 18. Diagrama de bloques de las actividades experimentales.**

<sup>1</sup> La lista de material y equipo utilizado para la realización de la parte experimental, indicando marca y modelo del equipo, se encuentra en el apéndice analítico.

## **2.1 Muestreo**

El muestreo se realizó de acuerdo con un plan que se diseñó con base en los criterios indicados en la norma mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006 para MUESTREO DE SUELOS PARA LA IDENTIFICACIÓN Y LA CUANTIFICACIÓN DE METALES Y METALOIDES, Y MANEJO DE LA MUESTRA. La ubicación de las muestras se obtuvo con un GPS conforme al sistema que utiliza actualmente el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI) de nuestro país, en coordenadas UTM - WGS84.

### **2.1.1 Muestreo superficial y sub-superficial (vertical) de suelos aledaños al sitio de estudio y de los residuos confinados para el estudio de impacto ambiental.**

Los puntos de muestreo de suelo se seleccionaron considerando que el viento y el agua, los cuales pueden dispersar la contaminación en caso de haberla, fluyen del norte hacia el sur. Las muestras se tomaron en una distribución de tresbolillo como se indica en la norma mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006.

Las muestras fueron colectadas con pica y pala de plástico y depositadas en bolsas de plástico previamente etiquetadas con los datos correspondientes del proyecto y de la muestra. En cada punto de muestreo se tomaron las coordenadas con GPS y se obtuvo la correspondiente memoria fotográfica, así como su registro en la correspondiente bitácora de campo.

Se colectaron 35 muestras superficiales de los suelos (0-25 cm) aledaños al confinamiento. El muestreo sub-superficial de suelos aledaños a los residuos confinados se realizó mediante perforaciones realizadas a una profundidad de 90 cm con un muestreador manual (auger). Se cavaron 20 zanjas en las inmediaciones del confinamiento y se conservaron los perfiles de 0-90 cm en bolsa

de plástico debidamente etiquetadas y se transportaron de inmediato al laboratorio para su preparación y análisis.

En el caso de los residuos, en 5 puntos del confinamiento se retiró la capa de arcilla compactada y a partir de esa profundidad se tomaron muestras cada 25 cm hasta 1.25 metros de profundidad (n= 5). En dos sitios no fue posible tomar el total de las muestras debido a la dureza del material, por lo que en total sólo se colectaron 19 muestras de residuos. En todos los casos se tomaron aproximadamente 500 g de muestra y se depositaron en bolsas de plástico con su identificación correspondiente para su transporte inmediato al laboratorio.

### **2.1.2 Muestreo de suelos no contaminados (valores de fondo)**

Por requisito de la norma oficial mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006 se tomaron muestras de suelos no contaminados (valores de fondo). Se tomaron 12 muestras de suelo superficial distribuidas en las cuatro direcciones cardinales con distancias de 5 km entre ellas. Las muestras fueron recolectadas con pala de plástico y depositadas en bolsas de polietileno de alta densidad. También fueron etiquetadas para su traslado al laboratorio.

### **2.1.3 Muestreo de agua**

Para poder determinar la posible afectación del residuo sobre los mantos acuíferos, se realizó un muestreo de agua en diferentes pozos situados en los alrededores del confinamiento. En cada pozo las muestras de aproximadamente 500 mL se obtuvieron con “bailer” y se depositaron para su transporte al laboratorio en frascos de plástico. Para su preservación se les adicionaron 3 gotas de ácido nítrico al 10 % y se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis.

#### **2.1.4 Muestreo complementario para el estudio de la estabilización del residuo**

Con el objetivo de tener una muestra lo suficientemente grande para realizar los diferentes experimentos propuestos en el presente trabajo se realizó un muestreo complementario del residuo depositado en el confinamiento. Este muestreo consistió en la toma de cinco muestras simples del confinamiento de residuos industriales en una distribución de tresbolillo análoga a la utilizada en el primer muestreo. A partir de estas muestras simples se preparó una sola muestra compuesta.

### **2.2 Caracterización de suelos y residuos**

#### **2.2.1 Análisis generales**

##### **a) Preparación de las muestras**

Las muestras se secaron en horno a 90 °C durante 48 horas. Se retiraron piedras, hojas y otros materiales que no eran suelo. Mediante cuarteo se separó la mitad de la muestra original para su resguardo como “retenido original”. La mitad restante fue disgregada con ayuda de un mazo de madera cubierto con plástico. Las muestras resultantes fueron homogenizadas y tamizadas con tamiz malla No. 10 (2 000 µm) para su análisis siguiendo las indicaciones de la norma mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006.

Tanto la fracción gruesa como la fina se almacenaron en bolsas de plástico debidamente etiquetadas con la clave de identificación de la muestra.

De acuerdo con la norma mexicana NMX-AA-044-SCFI-2001, las muestras de agua de pozos se filtraron a través de papel filtro Whatman No 42.

## **b) Determinación del pH, conductividad eléctrica y potencial redox**

Se pesaron 5 gramos de muestra y se agregaron 50 mL de agua destilada y se agitaron durante 60 minutos en el agitador orbital a 250 rpm. Se dejaron reposar 60 minutos más. Para el caso de las muestras de agua de pozo se utilizaron 50 mL y se procedió al análisis

El pH se midió de acuerdo con el método EPA 9045C “Soil and Waste pH” modificado. Antes de comenzar con las mediciones se realizó la calibración del equipo utilizando estándares de pH=7 y pH=10.

La conductividad eléctrica se midió de acuerdo con el método SSSA Book Series No. 5 parte 111 (1996) modificado. Se calibró el equipo con una disolución estándar de KCl de 1 413  $\mu$ S.

El potencial redox (E) se midió de acuerdo con el método ISO 11271:2002 “Specifies a field method for the determination of soil redox potential (Eh)”, con un electrodo combinado de platino y Ag/AgCl.

## **c) Concentración total de Cr(VI)**

**Extracción alcalina:** Para extraer el Cr(VI) contenido en las muestras se realizó una extracción alcalina de acuerdo con el método 3060A de la EPA “Alkaline digestion for hexavalent chromium”. Este procedimiento es el que señala la norma oficial mexicana *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (CRITERIOS PARA DETERMINAR LAS CONCENTRACIONES DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR ARSÉNICO, BARIO, BERILIO, CADMIO, CROMO(VI), MERCURIO, NÍQUEL, PLATA, PLOMO, SELENIO, TALIO Y/O VANADIO)*. Se pesaron 10 g de cada muestra por duplicado y se colocaron dentro de vasos del equipo de calentamiento. Como control de calidad se prepararon dos blancos y dos blancos adicionados con 5 mL de disolución 100 mg/L de Cr(VI). A todas las muestras y blancos se adicionaron 50 mL de disolución 0.5 M NaOH/0.28 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y se colocaron en un equipo “heating block” para llevar a cabo la



extracción a 90 °C durante 60 minutos. Los vasos que contenían los extractos se dejaron enfriar durante 10 horas y posteriormente se filtraron con papel filtro Whatman No. 42 en matraces de 100 mL, lavando el sólido dentro de los vasos con agua desionizada. Cada extracto se llevó a la marca de aforo, 100 mL, con agua desionizada.

Los extractos y las aguas de pozos se analizaron mediante *espectrofotometría de UV-visible* y *polarografía diferencial de pulsos*. El primer método es el que recomienda la *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004* pero dado que estos materiales podían contener materia orgánica u otros interferentes complementariamente se cuantificó el Cr(VI) por polarografía. Las muestras de suelo se analizaron por ambos métodos, para evitar resultados sesgados ya que existía la posibilidad de encontrar interferencias debido a la experiencia previa.

**Espectrofotometría de UV-visible:** El cromo hexavalente en ausencia de sustancias que ocasionen interferencias como molibdeno, vanadio y mercurio y sobre todo de sustancias reductoras como materia orgánica, puede ser determinado colorimétricamente por la reacción con difenilcarbazida en disolución ácida. Una disolución de color rojo-violeta de composición conocida se produce con esta reacción. La reacción es muy sensible, el índice de absorbancia por gramo de Cr(VI) es alrededor de 40 000 a una longitud de onda de 540 nm. El espectrofotómetro se programó para medir a una longitud de onda de 540 nm que es la longitud de máxima absorción del complejo Cr(III)-difenilcarbazida. Como preparación previa de la muestra se acidificó con 0.5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10 % v/v al matraz volumétrico donde se colocó la muestra. También se agregó una alícuota de 0.5 mL de una disolución preparada con 0.25 g de difenilcarbazida en 50 mL de acetona. Después de estos pasos se adicionó la muestra y se llevó a la marca de aforo con agua desionizada. Esta mezcla se colocó en la celda del espectrofotómetro.

Siguiendo este procedimiento de preparación de muestra se elaboró una curva de calibración a partir de un estándar de 100 ppm de Cr(VI). Las

concentraciones utilizadas para elaborar la curva de calibración fueron 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1 mg/L.

**Polarografía:** Se realizó de acuerdo con el método EPA 7194 “Chromium, Hexavalent (differential pulse polarography)”. Se programó el polarógrafo con los siguientes parámetros:

Modo: diferencial.

Velocidad de barrido: 7.5 mV/s

Potencial:  $-250 \pm 30$  mV que es el intervalo en el que se encuentra la máxima intensidad de corriente del Cr(VI).

Tiempo de goteo: 0.80 segundo.

Tiempo de cuantificación: 20.0 ms

Duración del pulso: 40 ms

Potencial inicial: -60 mV vs Ag/AgCl.

Potencial final: -350 V vs Ag/AgCl.

Amplitud del pulso: 6 mV.

En resumen, el método EPA 7198 mide el pico de corriente producido por la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en un electrodo de gota de mercurio en una rampa de pulsos de voltaje. Este método utiliza un electrolito 0.125M  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 0.125M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como electrolito de apoyo. En este electrolito la reducción del Cr(VI) da por resultado un pico de corriente y potencial ( $E_p$ ) a -0.250 V vs Ag/AgCl. El cobre a concentraciones más altas que las del Cr(VI) puede causar interferencias debido a que su pico se traslapa usando el electrolito amoniacal 0.125 M. Aumentando la concentración de electrolito amoniacal a 0.5 M se mueve el pico del cobre a -0.4 V

Se preparó electrolito amoniacal 2.5 M de cloruro de amonio con 13.32 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 16.88 g  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 35 %, disueltos en 100 mL de agua desionizada, a partir del cual se preparó electrolito 0.125 M diluyendo de la disolución original. Esta disolución se utilizó para llenar el electrodo de referencia. Se preparó una

curva de calibración de Cr(VI) con concentraciones 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 1, 1.5, 2, 3 mg/L, a partir de una disolución de 100 mg/L.

Antes de cada medición se adicionaron a la celda 0.5 mL de disolución amoniacal 2.5 M, 10 mL de agua y una alícuota de muestra de acuerdo a la concentración esperada.

## **2.2.2 Análisis Especiales**

### **a) Extracción PECT de Cr(VI)**

Esta prueba consiste en una extracción con una disolución amortiguadora de ácido acético que simula al lixiviado de la descomposición anaerobia de los residuos sólidos municipales, la cual se encuentra descrita en la norma oficial mexicana NOM-053-SEMARNAT-1993 (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). Se preparó una disolución con 2.9 mL de ácido acético glacial con 250 mL de agua desionizada y se aforó a 500 mL. Se pesaron 5 g de muestra compuesta homogeneizada dentro de un frasco de plástico por duplicado. Se añadieron 100 mL del reactivo de extracción anterior (reactivo extracción 1). Se colocó el frasco en posición horizontal en el agitador orbital a 30 rpm durante 18 horas. Se filtró el contenido del frasco con membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  y se cuantificó Cr(VI) mediante espectrofotometría. Para realizar la extracción de la muestra ya tratada con Cr(VI) se utilizó como indica la norma un reactivo de extracción preparado con 2.9 mL de ácido acético disuelto en 250 mL de agua desionizada, este extracto se mezcló con 33 mL de NaOH 1 N y se llevó a la marca de aforo a 500 mL (reactivo extracción 2).

## **b) Alcalinidad del residuo**

Se pesó un gramo de muestra en un vaso de precipitados de 250 mL, al cual se agregó un volumen de 50 mL de agua desionizada y se agitó en un agitador magnético durante 10 minutos. Se controló el pH de este sistema en agitación durante todo el experimento. Posteriormente se realizó una titulación potenciométrica añadiendo HCl 0.1 N con una bureta de 50 mL. Las mediciones de pH se registraron después de 2 minutos de la adición del ácido para permitir que se alcanzara el equilibrio. La titulación se siguió hasta pH 2, en ese momento se comenzó una titulación por retroceso agregando NaOH 0.1 N con una bureta de 50 mL y se realizó el mismo procedimiento de titulación hasta llegar a un pH de 11.

Con los datos de pH y volumen de titulante generados, se realizaron gráficas de pH contra volumen con el fin de determinar la alcalinidad de la muestra expresada en mg CaCO<sub>3</sub>/kg de material siguiendo los cálculos expresados en la NOM-141-SEMARNAT-2003. Para controlar la calidad del experimento se realizó un duplicado de este procedimiento.

## **c) Contenido de metales por ICP**

**Digestión en ácido nítrico:** El procedimiento de digestión ácida se realizó de acuerdo con lo indicado en la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Se tomaron por cuarteo aproximadamente 5 g de muestra y se molieron en un sistema de molino de bolas de óxido de zirconio. La muestra molida se pasó por malla 100 (tamaño de partícula <149 µm). De esta muestra se pesaron aproximadamente 0.5 g por triplicado dentro de vasijas de teflón para microondas. Se preparó un blanco y un blanco adicionado, también por triplicado. Al blanco adicionado se le añadieron 0.5 mL de una disolución estándar de 100 ppm de Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, V, Zn. Posteriormente se adicionaron a cada muestra 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. El sistema se dejó abierto durante 1 hora para

permitir que las reacciones entre el ácido nítrico y los carbonatos de la muestra concluyeran. De ese modo se evitó la formación de CO<sub>2</sub> durante la digestión. Se cerraron las vasijas y se colocaron en un soporte estilo carrusel. En la primera etapa de la digestión se elevó la temperatura hasta 175 °C durante 20 minutos, utilizando una potencia de 400 Watts. La segunda etapa consistió en mantener la misma temperatura durante 15 minutos adicionales y finalmente se dejaron enfriar las vasijas por 24 horas.

**Cuantificación de metales en ICP:** Una vez terminada la digestión las muestras se filtraron con papel Whatman No. 42 y se aforaron a 100 mL con agua desionizada. Se vertió la disolución en frascos de plástico de 100 mL etiquetados. Esta muestra se analizó por ICP utilizando las siguientes condiciones de operación:

Velocidad de la bomba de llenado (rpm): 125, 2.31 mL/min.

Tiempo de relajación de la bomba: 0 s.

Tipo de tubos de la bomba: Tygon-Orange.

Potencia RF (radiofrecuencia): 1 150 W.

Flujo de nebulizador: 25.0 psi

Gas auxiliar: 0.5 L/min

#### **d) Difracción de rayos X**

La muestra se molió en un molino de zirconio y se homogeneizó. Posteriormente se mandó a analizar en el Instituto de Geología de la UNAM. El equipo utilizado para el análisis fue un difractómetro Shimadzu XRD-6000 equipado con filtro de cobre y monocromado, con un portamuestras de aluminio en el intervalo angular de  $2\theta$  de 4 ° a 70 ° y velocidad de 2 °/minuto. La interpretación del difractograma fue realizado por los técnicos del Instituto de Geología.

## **e) Microscopía electrónica de barrido**

Se tomó aproximadamente un gramo de muestra molida y tamizada a un tamaño de partícula  $<149 \mu\text{m}$ . Se homogeneizó la muestra y se colocó sobre un portaobjetos que se introdujo en el microscopio electrónico de barrido. Se tomaron 10 imágenes de distintas partículas de la muestra y se hizo una caracterización de ellas con ayuda del espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) que está acoplado al microscopio. La caracterización consistió en hacer un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en las partículas analizadas.

## **2.3 Proceso de estabilización**

El estudio del proceso de estabilización del residuo de cromo hexavalente contempló la optimización de las siguientes variables: Relación agua:sólido, tamaño de partícula, exceso de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y velocidad de adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### **2.3.1 Optimización de parámetros**

#### **a) Relación agua:sólido**

Dentro de 6 frascos se pesaron 10 g de muestra compuesta y se añadieron 10, 15, 20, 30, 40 y 50 mL de agua desionizada a cada frasco. A cada frasco se añadió la cantidad estequiométrica de reactivos para acidificar el medio ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y reducir el cromo [Fe(II)] que se encuentra en el residuo. Posteriormente la mezcla se sometió a agitación durante 10 minutos a 250 rpm.

Después de finalizar el tiempo de reacción, las muestras se pusieron a secar durante 48 horas a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los terrones formados durante el secado se

deshicieron utilizando un mazo de madera y la muestra se tamizó con una malla de 2 000  $\mu\text{m}$ .

Se pesaron 5 gramos de muestra seca y se realizó sobre ellos el procedimiento de digestión alcalina. Se cuantificó el Cr(VI) residual por espectrofotometría de UV-Visible. El experimento se realizó por duplicado.

### **b) Tamaño de partícula**

Se probaron dos tamaños:  $<2\ 000\ \mu\text{m}$  (tamiz no. 10) y  $<149\ \mu\text{m}$  (tamiz no. 100). Cada muestra fue homogeneizada antes de realizar el experimento. Se pesaron 10 g de muestra dentro de frascos de 100 mL. Se añadieron 10 mL de agua desionizada. Se agregó el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  estequiométricos y se sometió a agitación a 250 rpm durante 10 minutos en el agitador orbital. Luego se secó la muestra en el horno a  $90\ ^\circ\text{C}$  durante 48 horas y se realizó la digestión alcalina. A continuación se cuantificó el Cr(VI) remanente por espectrofotometría UV-visible.

### **c) Exceso de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**

Se pesaron 10 g de muestra molida, tamizada y homogeneizada con un tamaño  $<149\ \mu\text{m}$ . Se añadieron 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada. Se añadieron las cantidades estequiométricas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 % v/v y  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  requeridas para la reacción. Se sometió a agitación durante 10 minutos en el agitador orbital a 250 rpm. Una vez finalizada la reacción se secó el material, se realizó la extracción alcalina y se cuantificó la concentración de Cr(VI) por polarografía. El procedimiento se repitió variando la cantidad de sulfato ferroso que se añadía. Se utilizaron excesos de 0, 20, 30, 40 y 50 % de sulfato ferroso heptahidratado. No se utilizó espectrofotometría de UV-visible ya que el exceso de hierro que intencionalmente se planeaba aplicar podía ocasionar interferencias al utilizar la técnica colorimétrica.

### 2.3.2 Pruebas de estabilización de Cr(VI) a nivel reactor de laboratorio

#### a) Adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un ritmo de 1 mL/min (pH 2, 3)

Se utilizó un reactor de laboratorio con volumen de 2 L, con un diámetro de 13 cm, una altura de 25 cm y una propela de agitación de acero inoxidable de 3 cm de diámetro y 1 cm de altura. El proceso de estabilización a nivel reactor laboratorio se llevó a cabo con las siguientes características: el tamaño de partícula del residuo fue <149 µm (malla No. 100). El procedimiento se realizó por duplicado y se realizaron dos experimentos. Se pesaron dentro del reactor 500 g de muestra. Se adicionan 500 mL de agua desionizada. Se prepararon un termómetro de mercurio y los electrodos para medir pH y potencial redox dentro del reactor. Se echó a andar la propela del reactor a 60 revoluciones por segundo y se adicionó gradualmente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % v/v a razón de 1 mL/min con una bureta de 50 mL, hasta alcanzar el valor deseado que fue de 3 para un experimento y de 2 para el otro.

Cuando se alcanzó el pH deseado, se comenzaron a añadir dosis de 20 % del FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O estequiométrico para reducir el Cr(VI) de la muestra. Se esperaron 10 minutos para que el contenido del reactor se homogeneizara, entonces se registró el valor de pH, E y temperatura. Se tomó una alícuota del sistema reactivo con una micropipeta, esta alícuota fue pesada en una balanza y analizada por polarografía. El tiempo total entre cada adición fue de 30 minutos. Una vez que se añadió la cantidad estequiométrica total de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O se comenzó a añadir un exceso de 10 % en cada medición. La adición de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O se detuvo después de que el Cr(VI) presente en el medio estuvo por debajo del límite de detección por polarografía. Los valores de pH y E siguieron monitoreándose dos semanas después de la reacción.



### **b) Adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en una sola dosis (pH 3)**

Por duplicado se pesaron 500 g de residuo en el reactor, se añadieron 500 mL de agua desionizada y se añadió la cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que de acuerdo al experimento anterior era necesaria para alcanzar un pH = 3. Inmediatamente después se añadió el 130 % de la cantidad estequiométrica de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O que se calculó para que la reacción de reducción del Cr(VI) se llevara a cabo. Se monitoreó temperatura, pH y potencial redox antes y después de la reacción. Adicionalmente se monitoreó el contenido de Cr(VI) por polarografía.

### **c) Verificación del Cr(VI) contenido en el residuo estabilizado**

Una fracción de aproximadamente 20 g de muestra ya tratada se secó durante 48 horas a 90 °C en un horno. Los terrones formados durante el secado se molieron con un mazo de madera y se cribaron por malla de 2 000 µm. Se realizó el procedimiento de digestión alcalina con 5 g de muestra estabilizada y seca con el objetivo de conocer el Cr(VI) total que continúa retenido en el sólido.

Para verificar la eficiencia de la reacción, además del extracto alcalino, se procedió a aplicar el procedimiento descrito en la NOM-052-SEMARANT-2005. Se realizó por duplicado la extracción PECT (procedimiento de extracción de constituyentes tóxicos) del Cr(VI) a 5 g de muestra seca de acuerdo con la norma NOM-053-SEMARNAT-1993 utilizando el reactivo de extracción 1. Se verificó el contenido de Cr(VI) en el extracto líquido por polarografía diferencial de pulsos.

## **3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1 Determinación del impacto ambiental provocado por el residuo confinado**

La importancia de determinar el impacto ambiental que el residuo confinado haya podido ocasionar en sus alrededores se expresa claramente en la normatividad ambiental. La norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (que establece los Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo(VI), mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio) indica que la presencia de compuestos potencialmente tóxicos bajo ciertas condiciones y concentraciones pueden tener efectos nocivos sobre la salud de la población humana y afectaciones al equilibrio ecológico, por lo tanto es importante establecer criterios para determinar la contaminación antropogénica en suelos y en el caso de que así se requiera, las concentraciones de remediación. La legislación también señala la importancia de mantener los acuíferos libres de contaminación, pues ésta limita la disponibilidad de agua potable.

De acuerdo con la normatividad el residuo de procesamiento de cromita que se encuentra depositado en el sitio de confinamiento representa un riesgo al entorno ya que es potencialmente tóxico por su contenido de Cr(VI) y resulta necesario verificar, en primer lugar, si existe afectación en su entorno. Para evaluar dicha afectación se llevó a cabo una etapa de muestreo, que fue seguida de la caracterización de las muestras obtenidas, las cuales comprendieron: residuo confinado, valores de fondo, suelos superficiales, suelos subsuperficiales y agua.

### 3.1.1 Muestreo

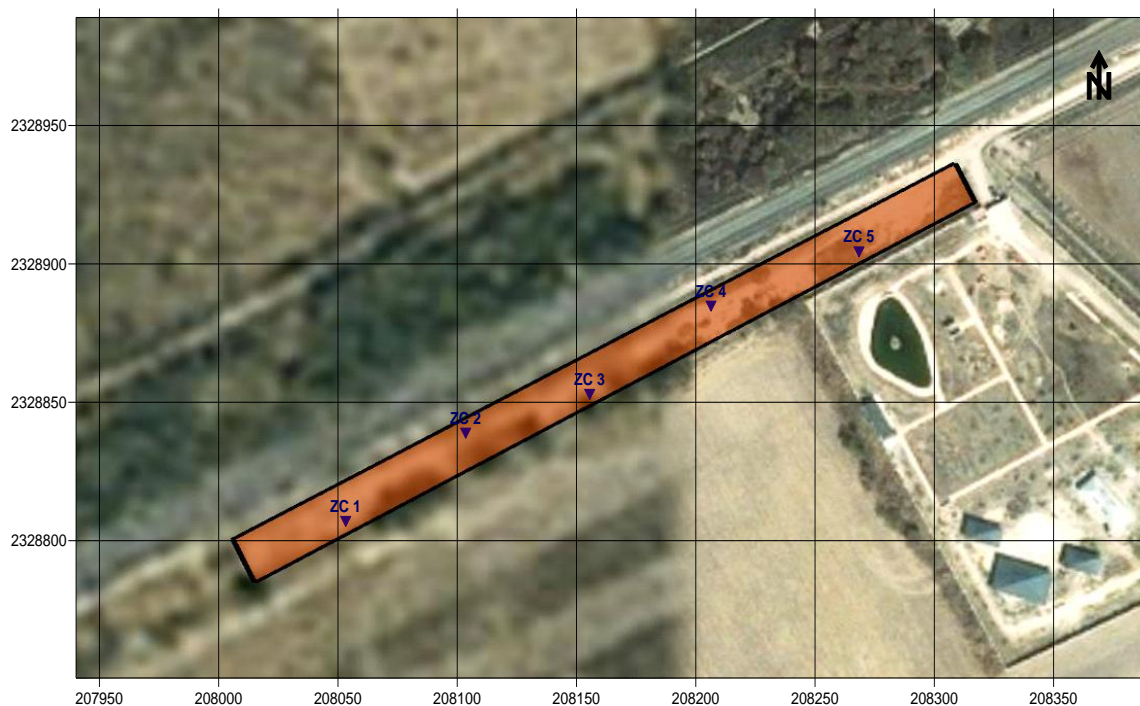
Ya que el resultado de la evaluación de impacto ambiental depende mucho de que las muestras recolectadas sean representativas de las características del sitio en estudio, es importante contar con un plan de muestreo, pues como lo señala la norma mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006 (muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra), en él se organizan y definen los procedimientos aplicables, se establecen las responsabilidades de los participantes, se describe la técnica de muestreo, se programan las actividades a realizar durante el muestreo, su duración; así como las herramientas y medidas de seguridad y se definen las medidas de aseguramiento de calidad de las etapas de los procesos de muestreo.

El muestreo siguió los lineamientos de la norma mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006. Se tomaron 97 muestras de suelo, residuo y agua en la zona de estudio. Las muestras extraídas se enlistan a continuación:

- a) 19 muestras de residuo en 5 zanjas cavadas dentro del sitio de confinamiento de residuos industriales.
- b) 35 de suelos superficiales en la zona de influencia, es decir, en las inmediaciones del sitio de confinamiento de residuos.
- c) 20 muestras extraídas de 6 zanjas cavadas en las inmediaciones del sitio de confinamiento de residuos.
- d) 11 muestras de agua del acuífero, tomadas en los pozos que constituyen una red de monitoreo.
- e) 12 suelos de fondo, como referencia de las concentraciones naturales de Cr(VI) de la región.

En total, como se mencionó, del residuo se tomaron 19 muestras distribuidas en 5 zanjas. Se les asignaron las claves ZC1, ZC2, ZC3, ZC4 y ZC5. Los puntos de muestreo están señalados en la figura 19. Se consideró que con 5 zanjas distribuidas a lo largo del sitio de confinamiento, en una distribución de

tresbolillo, era suficiente para obtener muestras representativas del material y según la norma oficial NMX-AA-132-SCFI-2006 es la cantidad mínima de puntos para hacer una muestra compuesta. Inicialmente se planteó tomar 5 muestras por zanja; sin embargo, en las zanjas ZC3 y ZC5 el residuo estaba demasiado compacto.



**Figura 19. Ubicación de las zanjas hechas en el sitio de confinamiento de residuos.**

El realizar la menor cantidad de zanjas posibles en la zona que contiene el residuo contaminado se justifica ya que durante la perforación de la zanja se rompe la membrana plástica y se deja el residuo expuesto a condiciones ambientales, por lo tanto se facilita la liberación de Cr(VI) hacia el suelo por efecto de fenómenos como la lluvia. Si se realiza un gran número de zanjas puede provocar que los suelos aledaños al sitio de confinamiento resulten contaminados.

El sitio de confinamiento de residuos cuenta con una capa de arcilla comprimida aproximadamente de 80 cm que recubre al residuo, esta capa fue

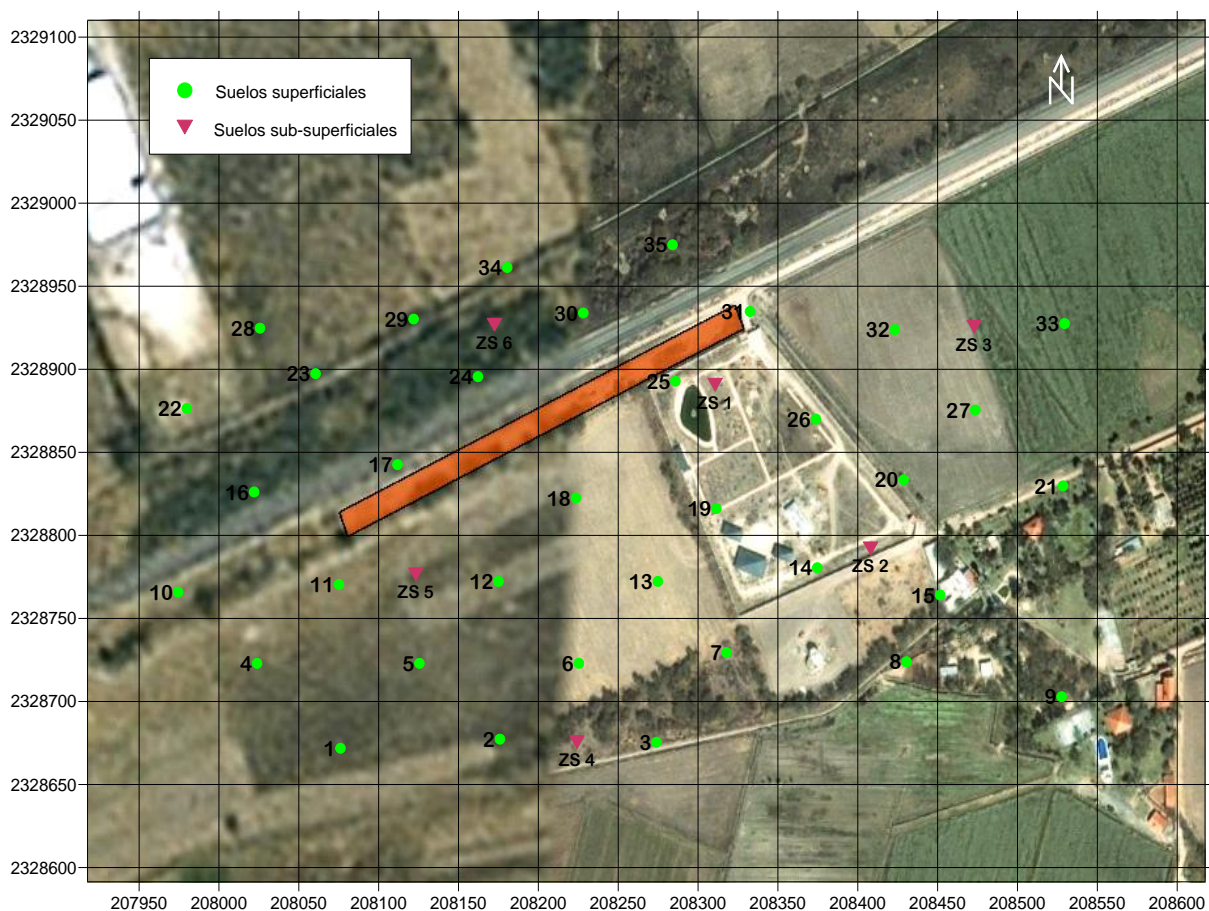
retirada para poder recolectar el residuo. En la figura 20 se puede observar la capa de arcilla que recubre al sitio de confinamiento y la introducción del muestreador en la zanja para la toma de muestra. Al fondo de la zanja el material toma una tonalidad más verdosa que la parte superior de la zanja, esto es indicativo de la heterogeneidad del material.



***Figura 20. Obtención de muestra de residuo sub-superficial con equipo Auger.***

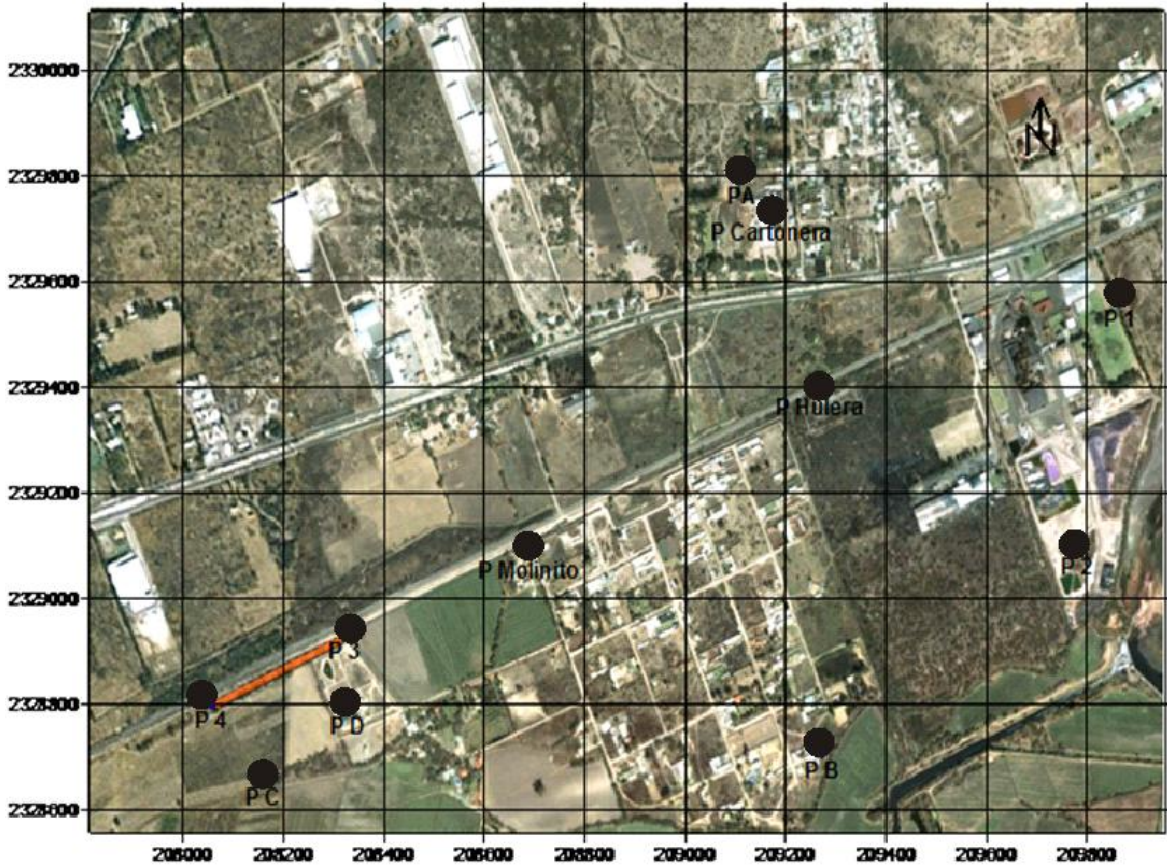
En la figura 21 aparecen los puntos de muestreo de suelos superficiales y sub-superficiales. A los suelos superficiales se les asignaron las claves S1-S35, mientras que a las muestras de suelo sub-superficial se les asignaron las claves ZS1-ZS6. La distribución de los puntos de muestreo se definió con base en los posibles flujos de contaminación que pudieran generarse a partir del sitio de

confinamiento por acción del viento y el agua y siguiendo los lineamientos de la norma NMX-AA-132-SCFI-2006. Junto al sitio de confinamiento de residuos se encuentra una vivienda, al norte una vía de ferrocarril e inmediatamente hacia el sur hay cultivos agrícolas. Esto indica que hay una importante actividad humana en la zona que se puede ver afectada a causa de una eventual contaminación por Cr(VI).



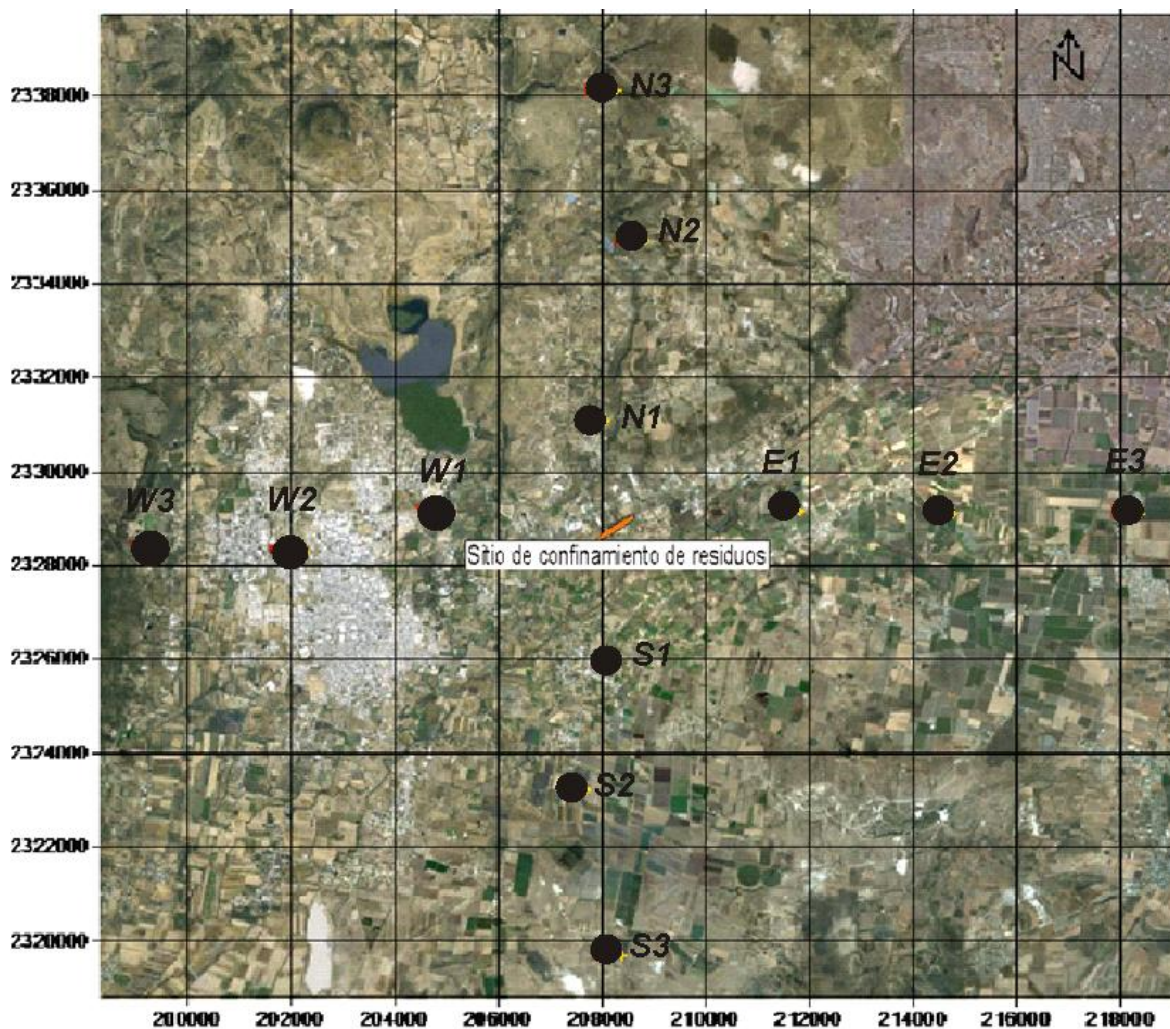
**Figura 21. Ubicación de los sitios de muestreo de suelos superficiales y sub-superficiales.**

Las muestras de agua subterránea se tomaron en una red de monitoreo de agua subterránea en los alrededores del confinamiento. En la figura 22 se observa la localización de estos pozos.



**Figura 22. Ubicación de los pozos de muestreo de agua subterránea.**

La figura 23 ubica los puntos muestreados para obtener valores de fondo. El objetivo de esta parte del muestreo es obtener muestras representativas de suelos que permitan determinar las concentraciones de metales y metaloides en los suelos no contaminados, que sirvan como referencia respecto a las características generales del suelo y a la posible contaminación por Cr(VI). En total fueron colectados 12 puntos distribuidos en las cuatro direcciones cardinales a partir del confinamiento con una distancia de 5 km entre cada uno de ellos aproximadamente.



**Figura 23. Ubicación de las muestras de suelos empleadas para determinar el valor de fondo.**

### 3.1.2 Caracterización del residuo confinado

La importancia de evitar la contaminación con Cr(VI) en suelo y agua ha sido descrita en los antecedentes debido a su toxicidad y alta movilidad. En caso de que el contaminante escapara del sitio de confinamiento podría esperarse que existiera migración por aire y por agua debido a la presencia de acuíferos en la región. La NOM-052-SEMARNAT-2005 indica que un residuo se considera peligroso si presenta alguna de las siguientes propiedades: corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad ambiental, inflamabilidad y/o biológico-



infecciosa. En el caso del residuo que se encuentra enterrado en el confinamiento se considera que la propiedad que lo clasifica en primer lugar como peligroso es la toxicidad ambiental por su contenido de Cr(VI). También se considera que puede ser corrosivo puesto que se espera que un residuo de este tipo tenga un pH alcalino. El residuo del procesamiento de cromita no cumple con la definición que aporta la NOM-052-SEMANAT-2005 sobre las demás características que hacen peligroso a un residuo, por lo que se considera que puede ser corrosivo y tóxico.

Para evaluar la afectación por Cr(VI) se debe averiguar si la concentración de esta especie en los suelos aledaños es menor a la que se establece en la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 como referencia para suelos contaminados, la cual es de 510 mg/kg para suelo de uso industrial y 280 mg/kg para uso agrícola y residencial. Ya que el sitio de confinamiento se encuentra en una región agrícola, la concentración límite que se aplica es 280 mg/kg. También se deben considerar los resultados que arrojen los valores de fondo, pues estos valores informan sobre las concentraciones naturales de contaminantes en el sitio de estudio y sirven como una línea base para comparar las concentraciones regionales y las de la supuesta fuente de contaminación. Además, la NOM-147-SEMARNAT/SSA1 2004 indica que para suelos contaminados con una extensión superior a 1 000 m<sup>2</sup> el responsable del programa de remediación tiene la opción de disminuir la concentración de contaminantes hasta que alcancen un valor igual o inferior que las concentraciones naturales indicadas por los valores de fondo.

#### **a) Cr(VI)**

Para evaluar la posible afectación de un residuo sobre su entorno es necesario contar con la caracterización correspondiente que permita establecer una serie de características que servirán como indicadores de su migración hacia su entorno. En el presente trabajo el residuo en estudio fue caracterizado analizando los siguientes parámetros: concentración de Cr(VI), pH, potencial redox

y conductividad eléctrica de la muestra. A pesar de que la característica a seguir es la concentración de cromo hexavalente, el pH, la CE y el potencial redox pueden servir como indicadores de la contaminación de un suelo. Sin embargo, se debe tener precaución en la evaluación ya que no necesariamente indican el origen de dicha contaminación.

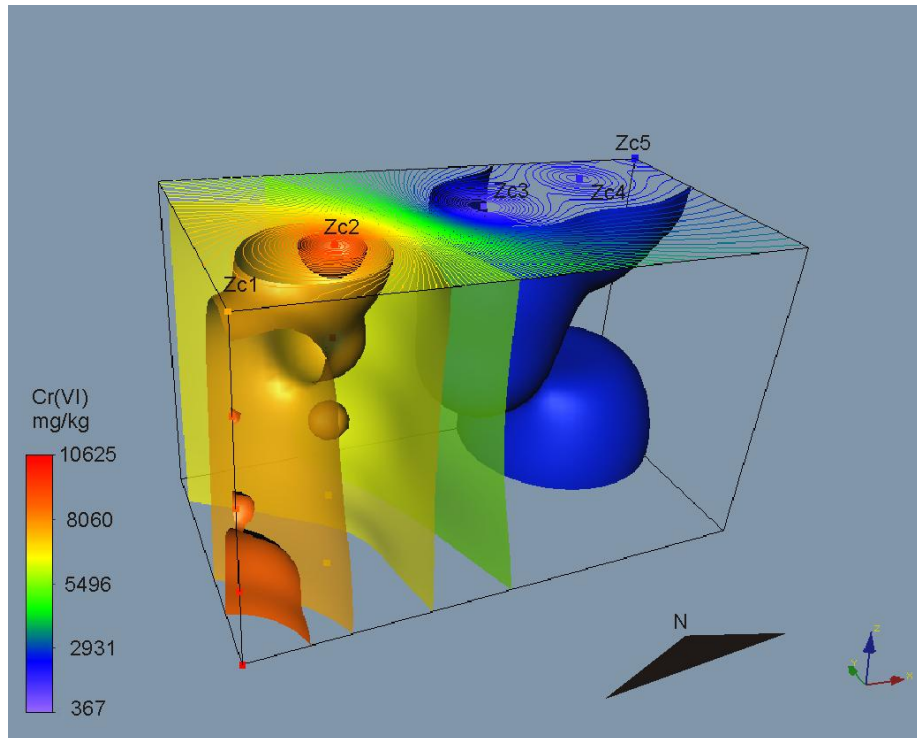
La concentración promedio de Cr(VI) en las diferentes muestras analizadas del residuo en el sitio de confinamiento es de 5 177 mg/kg; con un mínimo de 324 mg/kg; y con máximo de 10 605 mg/kg. La tabla 6 muestra los parámetros generales del sitio de confinamiento.

**Tabla 6. Parámetros generales de zanjas excavadas en el sitio de confinamiento de residuos.**

SITIO DE CONFINAMIENTO DE RESIDUOS INDUSTRIALES	Clave	Prof.	pH	CE	E	Cr (VI)	Clave	Prof.	pH	CE	E	Cr (VI)
		m		$\mu S/cm$	mV	mg/kg		m		$\mu S/cm$	mV	mg/kg
ZC1	25	10.6	2 290	79	7 602	ZC4	25	9.1	1 058	89	1 743	
	50	10.8	2 500	68.8	8 746		50	8.9	1 090	85.9	2 149	
	75	10.6	2 970	64.6	8 788		75	9.1	1 441	129.6	3 756	
	100	10.9	2 990	68.3	9 992		100	9.6	1 252	110.1	1 494	
	125	11.3	3 400	54.9	10 625		125	9.3	678	119.7	362.7	
ZC2	25	11.5	3 490	20.5	9 494	ZC5	25	10.8	1 362	62.2	2 104	
	50	11.2	2 950	37.3	8 185	Promedio		10.3	1 960.6	73	5 177.1	
	75	11.4	3 210	28.7	7 887	Desv. Estándar		1	1 133	33.4	3 774.3	
	100	11.3	2 860	30.9	6 682	Desv. Estándar relativa		9.7	57.8	45.8	72.9	
	125	11.3	2 713	29.3	6 876							
ZC3	25	8.9	357	109.1	1 164	Máximo		11.5	3 490	129.6	10 605	
	50	9.3	296	98.1	342.4	Mínimo		8.9	296	20.5	342.4	
	75	9.1	344.7	100.2	373.4	Mediana		10.6	2 500	68.8	6 876	

**Nota:** El límite de detección de Cr(VI) por espectrofotometría de UV-visible es de 0.0300 mg/L y por polarografía de 0.001 mg/L.

La figura 24 muestra el perfil de la concentración Cr(VI) dentro del sitio de confinamiento. Se observa un aumento en la concentración de Cr(VI) hacia el oeste. La heterogeneidad del residuo puede atribuirse a que en el proceso de producción de cromatos existían diferencias entre cada lote debidas a un control deficiente del procesamiento de cromita, produciendo lotes de residuos con características diferentes entre ellos. Con la profundidad, se encuentra variación en la concentración de Cr(VI) para cada zanja. En ZC3 y ZC4 el perfil es heterogéneo y no muestra un aumento o disminución constante de Cr(VI) al cambiar la profundidad. Sin embargo en ZC1 hay un patrón de aumento y en ZC2 se observa una tendencia decreciente conforme aumenta la profundidad. Los coeficientes de correlación para las variables de profundidad y concentración de Cr(VI) son 0.95 en el punto ZC1 y 0.88 para ZC2. Para ZC5 no se pudo establecer un perfil debido a que la dureza del material sólo permitió tomar una muestra. Este comportamiento diferente en cada zanja se puede deber también a diferencias de cada lote de residuos confinado. Sin embargo, cabe la posibilidad de que se deba a efectos del medio ambiente sobre el residuo. La lluvia y el calor pueden ser los responsables de los perfiles que presentan ZC1 y ZC2, pues la infiltración y evaporación de agua a través del residuo arrastraría al Cr(VI) consigo hacia el fondo o la superficie del sitio de confinamiento según fuera el caso.

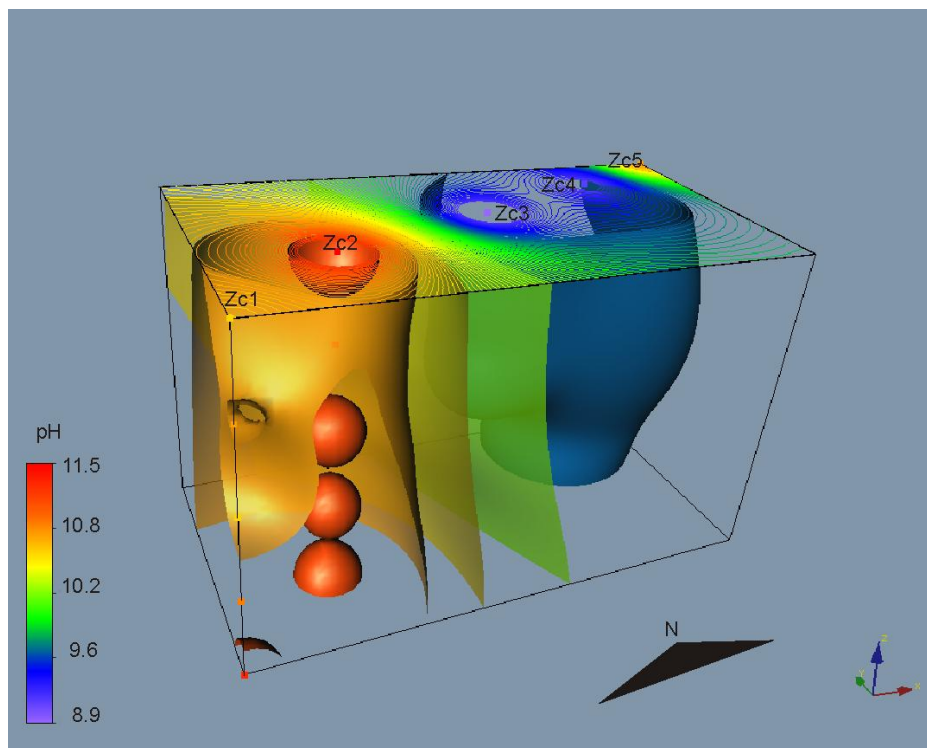


**Figura 24. Perfil de concentración de Cr(VI) en el sitio de confinamiento de residuos industriales. La concentración de Cr(VI) disminuye hacia el este del sitio de confinamiento.**

## b) pH, CE y E

A pesar de que el Cr(VI) es un oxidante fuerte, el sitio de confinamiento de residuos tiene un potencial redox promedio de 73 mV, un mínimo de 20 mV y un máximo de 129 mV,  $s=33.4$ . Se atribuye este valor al tratamiento alcalino que se dio a la cromita antes de ser confinada. Dicho tratamiento dio a la muestra un potencial redox menor pues como se ha indicado en la figura 2, el potencial redox de los compuestos con Cr(VI) tiende a disminuir conforme aumenta el pH.

Los valores de pH en el sitio de confinamiento son alcalinos en todos los casos, la media es de 10.3, el mínimo es de 8.9 y el máximo es de 11.5. La figura 25 muestra el perfil de comportamiento del pH en cada zanja del sitio de confinamiento, la alcalinidad tiene a aumentar al acercarse a ZC1 y ZC2.

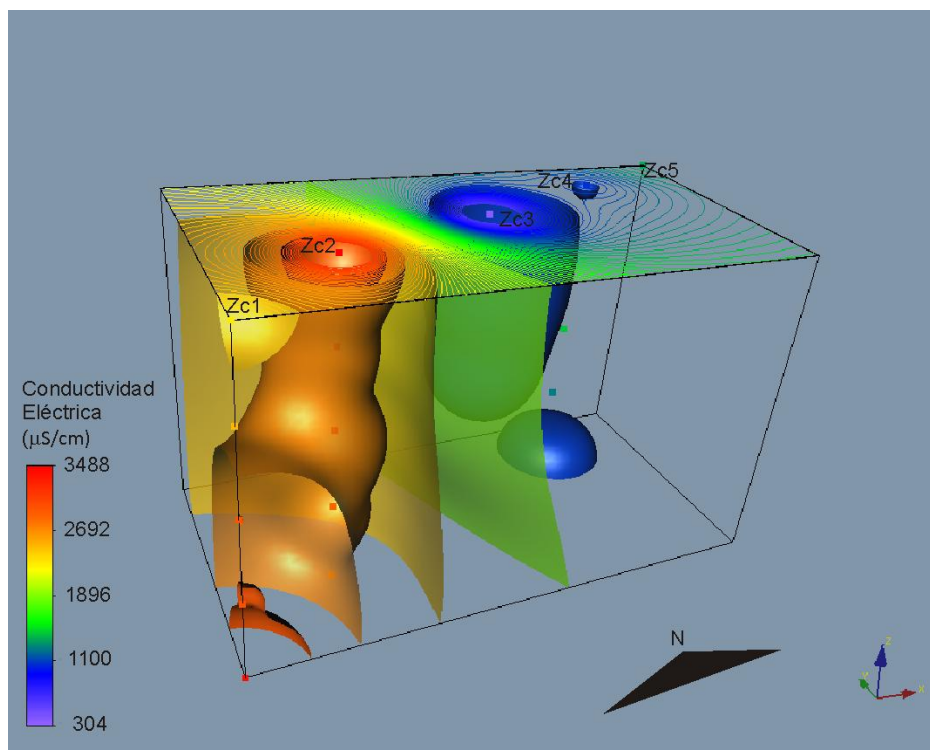


**Figura 25. Perfil de pH en las zanjas del sitio de confinamiento de residuos.**

La conductividad eléctrica tiene una media de 1 960  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , un máximo de 3 490  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y un mínimo de 296  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $s=1\ 133\ \mu\text{S}/\text{cm}$ . Dentro del sitio de confinamiento, el valor de la conductividad eléctrica tiene su máximo en ZC2. El perfil de conductividad se observa en la figura 26.

Adicionalmente a estos perfiles y mediciones, se realizaron correlaciones lineales en MS Excel para evaluar la relación entre la concentración de Cr(VI) y las variables pH, E y CE de las muestras y determinar cuál de estos valores está más relacionado con la contaminación por Cr(VI). Se encontró que la conductividad eléctrica es la variable que ofrece una mejor correlación lineal con un valor de 0.9269, mientras que el potencial redox y el pH ofrecen valores de 0.5714 y 0.7242, respectivamente. Por lo tanto, de estas tres variables, la conductividad eléctrica es el mejor indicador en campo para suponer contaminación por Cr(VI). Se concluye que el residuo tiene una composición heterogénea y con características que pueden variar considerablemente entre cada zanja, condición

que es atribuida a la manipulación que recibió cada lote de cromita durante su procesamiento.



**Figura 26. Perfil de conductividad eléctrica en el sitio de confinamiento de residuos industriales.**

### 3.1.3 Afectación ambiental del confinamiento de residuos

La valoración de la contaminación en los suelos se llevó a cabo comparando los parámetros de los valores de fondo con los de los suelos aledaños al sitio de confinamiento. Se debe considerar no sólo la dispersión que el Cr(VI) puede tener en el suelo superficial y subsuperficial por efecto del viento y lluvia, sino también la posible contaminación del acuífero por la lixiviación del Cr(VI) del sitio de confinamiento.

El residuo no solamente se encuentra en una región agrícola, sino que también se encuentra encima de una sección del acuífero somero del valle de León. En esta región el suelo está formado por material de grano grueso, arcillas y limos y en las zonas permeables permite la infiltración de solutos y por tanto de contaminantes, considerando que el uso de aguas residuales sin tratamiento para riego agrícola en la región, así como el uso de plaguicidas y fertilizantes, ha sido una fuente importante de contaminación para el agua subterránea (Gutiérrez et al, 2006).

Es importante considerar el uso de suelo, pues el mismo uso puede ser la causa de valores anómalos con respecto a los valores de fondo, sin necesariamente implicar contaminación del residuo de Cr(VI).

Se cuantificó la conductividad eléctrica, el pH, el potencial redox y la concentración de Cr(VI) para determinar si existe algún tipo de afectación provocada por el residuo confinado.

#### **a) Valores de fondo**

Estos valores sirven para determinar si un sitio realmente ha sido contaminado por fuentes antropogénicas o si las concentraciones de los compuestos buscados corresponden al comportamiento natural del sitio.

Los resultados de valores de fondo en materia de pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (E) se muestran en la tabla 7 junto con su desviación estándar, máximo, mínimo y mediana.

Su CE tiene un coeficiente de variación (desviación estándar relativa) de 57 %. Esta variación es atribuida a causas antropogénicas, fundamentalmente a que el uso de fertilizantes agrícolas y riego con aguas residuales aumenta la conductividad del suelo en algunos puntos de muestreo. Sin embargo, la media de conductividad para los valores de fondo es 14 veces menor que en el sitio de confinamiento donde se encuentra la potencial fuente de contaminación. Por lo

que se corrobora que por medio de la conductividad eléctrica se puede tener una idea de la presencia de Cr(VI) en el suelo.

La región es predominantemente agrícola pero los puntos de muestreo cayeron en suelos de distintos tipos de uso. Los valores de pH predominantes son alcalinos, siendo en promedio de 8, su coeficiente de variación de 11 %. Los valores de pH ácidos (FN2 y FN3) fueron obtenidos en puntos muestreados en terreno con una elevación mayor que el resto y sin presencia de actividad agrícola. Estos son los únicos puntos donde se presenta un pH menor a 7. El valor de E tiene una media de 239.7 mV y tiene un coeficiente de variación de 6.8 %.

Lo que se evidencia en estos resultados es que no existe Cr(VI) disperso de manera natural en los suelos de la región.

Analizando los resultados previos de la caracterización del residuo se observa que el potencial redox en el confinamiento es menor que en los suelos de fondo, probablemente debido al tratamiento alcalino que se dio a la cromita al ser procesada, el mismo tratamiento es responsable de las propiedades alcalinas del material confinado, como se observó en la figura 2, el potencial redox del Cr(VI) disminuye al aumentar su pH. Con base en este comportamiento se evaluó el grado de afectación sobre los suelos aledaños al sitio de confinamiento.

**Tabla 7. Parámetros generales de muestras de suelo de fondo.**

FONDOS	Clave	pH	CE	E	Cr(VI)	Clave	pH	CE	E	Cr(VI)
			$\mu\text{S}/\text{cm}$	mV	mg/L			$\mu\text{S}/\text{cm}$	mV	mg/L
	FS1	8.2	125.8	258.6	<LD	FE1	8.3	219	227.3	<LD
	FS2	8	127.9	230.6	<LD	FE2	7.9	238	256.1	<LD
	FS3	7.8	79.1	236.8	<LD	FE3	8.5	141	235.3	<LD
	FN1	8	84.8	227	<LD	FW1	9.4	323	210.8	<LD
	FN2	5.9	113.9	270.2	<LD	FW2	8.6	98.6	237.3	<LD
	FN3	6.8	47.5	250.4	<LD	FW3	8.7	86.9	235.7	<LD



**Tabla 7. Parámetros generales de de muestras de suelo de fondo (continuación).**

FONDOS	Clave	pH	CE	E	Cr(VI)
			$\mu S/cm$	mV	mg/L
	Promedio	8	140.5	239.7	-
	Desviación estándar	0.9	79.9	16.4	-
	Desviación estándar relativa (%)	11.4	56.9	6.8	-
	Máximo	9.4	323	270.2	-
	Mínimo	5.9	47.5	210.8	-
	Mediana	8.1	119.85	236.25	-

Nota: El límite de detección de Cr(VI) por espectrofotometría de UV-visible es de 0.0300 mg/L y por polarografía de 0.001 mg/L.

#### **b) Suelos superficiales y sub-superficiales**

La dispersión del Cr(VI) contenido en los residuos del sitio de confinamiento hacia su entorno puede darse por acción del viento y el agua. En el primer caso el efecto directo recaería sobre los suelos que circundan la fuente de contaminación, mientras que el efecto del agua provocaría la difusión del residuo hacia el subsuelo, provocando su eventual transporte hacia los cuerpos de agua subterránea. En atención al flujo del viento, el cual tiene dirección hacia el sur y a que Armienta et al. 1993, señalan que la dirección de flujo del agua del acuífero es hacia el sureste en el área donde se encuentra el sitio de confinamiento, se infiere que la potencial dispersión del contaminante hacia su entorno se situará hacia el sur del confinamiento, por tal motivo los puntos de muestreo de suelos se localizaron en su mayor parte hacia el sur.

La caracterización de los suelos aledaños al sitio de confinamiento de residuos industriales generaron los resultados de la tabla 8. El pH de los suelos superficiales en general es alcalino. Su valor promedio es 7.8, máximo de 8.7 y mínimo de 5.3. Sólo hay dos puntos que presentan un pH inferior a 7, uno de ellos

está situado a un costado de la vivienda que se encuentra a un lado del sitio de confinamiento (S15), mientras que el otro punto está situado a un costado de la vía del ferrocarril.

Una vez más se observa que la conductividad eléctrica tiene un coeficiente de variación mayor a 50 %, en este caso es de 84.3 %. La explicación a esta variación se deduce de la localización de los puntos de muestreo. Al norte del sitio de confinamiento, donde se encuentra la vía del ferrocarril y no se encuentran cultivos, la CE tiene valores inferiores a los que se presentan al sur del sitio de confinamiento. En el sur se presenta actividad agrícola y uso de fertilizantes, esto eleva su conductividad. El valor promedio de CE en la región agrícola de los suelos aledaños al confinamiento es similar al valor promedio de las muestras de valores de fondo, por lo tanto se considera que estos valores son normales en la región por efecto de la agricultura, mientras que los valores más bajos se atribuyen a la falta de actividad agrícola.

El potencial redox del sitio es en promedio de 211 mV, con un mínimo de 123 mV y un máximo de 263 mV, el coeficiente de variación es de 14 %, los puntos que tienen menor E son los que se encuentran en la vivienda y junto a un camino de tierra contiguo a los terrenos de cultivo (S21). Los valores promedio de E también son similares y se considera que son normales en la región.

En ninguna de estas muestras se encontró contaminación por Cr(VI), por lo que se concluye que el residuo en el sitio de confinamiento no ha provocado contaminación en los suelos superficiales.

**Tabla 8. Parámetros generales de suelos superficiales aledaños al sitio de confinamiento.**

	Clave	pH	CE	E	Cr(VI)	Clave	pH	CE	E	Cr(VI)
			μS/cm	mV	mg/L			μS/cm	mV	mg/L
SUELOS SUPERFICIALES ALEDAÑOS	S1	7.7	40.4	241.4	<LD	S23	8.2	75	188.5	<LD
	S2	7.7	46.5	226.7	<LD	S24	7.8	36.5	209.3	<LD
	S3	7.6	75.5	280.4	<LD	S25	8.1	160.3	209.7	<LD
	S4	7.7	45.9	230.2	<LD	S26	8.7	90.5	177	<LD
	S5	7.4	30.8	218.9	<LD	S27	8	33.3	212.2	<LD
	S6	7.6	41.1	139.4	<LD	S28	7.9	19.7	187.5	<LD
	S7	7.7	50.6	230.8	<LD	S29	8.7	85.9	183.4	<LD
	S8	7.6	69.2	231.4	<LD	S30	7	28.9	209.3	<LD
	S9	7.3	68.8	232.2	<LD	S31	8.6	66.9	188.9	<LD
	S10	7.9	64.1	224.8	<LD	S32	7.2	25.6	222.9	<LD
	S11	7.9	31.3	217.4	<LD	S33	7.3	34.8	229.6	<LD
	S12	7.4	29.2	229.5	<LD	S34	8.4	120.1	195.2	<LD
	S13	7.3	38.2	223.6	<LD	S35	8.1	351.7	122.8	<LD
	S14	8.4	128.8	219.2	<LD	Promedio	7.8	73.4	211.4	-
	S15	6.7	108.4	236.6	<LD	Desv. Estándar	0.6	61.9	29.9	-
	S16	5.7	51.7	262.7	<LD					
	S17	8	36.3	192.9	<LD	Desv. estándar relativa	7.9	84.3	14.1	-
	S18	7.3	27	225.2	<LD					
	S19	8.5	95.6	202.1	<LD					
	S20	8.4	173.6	198.9	<LD	Máximo	8.7	351.7	262.7	-
	S21	8.2	80.5	185.6	<LD	Mínimo	5.7	19.7	122.8	-
	S22	8.3	105.8	214.4	<LD	Mediana	7.8	51.7	217.4	-

**Nota:** El límite de detección de Cr(VI) por espectrofotometría de UV-visible es de 0.0300 mg/L y por polarografía de 0.001 mg/L.

Los valores de las variables analizadas en las zanjas de muestreo sub-superficial de la zona aledaña aparecen en la tabla 9.

En las zanjas excavadas en las inmediaciones del sitio de confinamiento se observa una tendencia en el comportamiento de la CE y pH en las zanjas ZS1, ZS2, ZS3 y ZS5 al aumentar la profundidad. La CE tiende a incrementarse

conforme se aumenta la profundidad de la zanja. El coeficiente de correlación entre profundidad y CE es de 0.9928 cuando se evalúa el promedio de los valores. Este fenómeno puede estar relacionado con la infiltración de los compuestos que contienen los fertilizantes agrícolas en el suelo a causa del riego y la lluvia. Esta hipótesis explica por qué en las zanjas ZS4 y ZS6, donde no se presenta actividad agrícola, no aparece esta correlación entre profundidad y CE.

En el caso de ZS4 es un sitio con vegetación propia de la zona (no agrícola) y ZS6 se encuentra a un lado de las vías del ferrocarril, tampoco presenta cultivos. En cuanto al pH se encontró el mismo comportamiento al correlacionarlo con la profundidad. Se tiene incremento del pH al aumentar la profundidad y un coeficiente de correlación de 0.9045 al evaluar en promedio las zanjas Z1, Z2, Z3 y Z5.

En el caso del potencial redox no se puede considerar que exista una relación entre E y profundidad.

En general se tiene una media de pH de 8.4, un máximo de 10.6 y un mínimo de 7.5. La conductividad presenta una media de 114  $\mu\text{S}$ , un máximo de 203  $\mu\text{S}$  y un mínimo de 37  $\mu\text{S}$ . E con una media de 131 mV, un máximo de 221 mV y un mínimo de 120 mV.

No se encontró nuevamente evidencia de contaminación de Cr(VI) en los perfiles de profundidad obtenidos de estas zanjas.

Se concluye que el residuo del sitio de confinamiento no ha afectado los suelos aledaños y que no hay necesidad de efectuar sobre ellos ninguna acción de remediación.

La ausencia de contaminación en el suelo es importante, pues implica que no existe hasta el momento peligro de afectación sobre la salud de la población, daños al ecosistema o afectación sobre el uso de suelos que se tiene en las inmediaciones del sitio de confinamiento.

**Tabla 9. Parámetros generales de zanjas excavadas en suelos aledaños al sitio de confinamiento.**

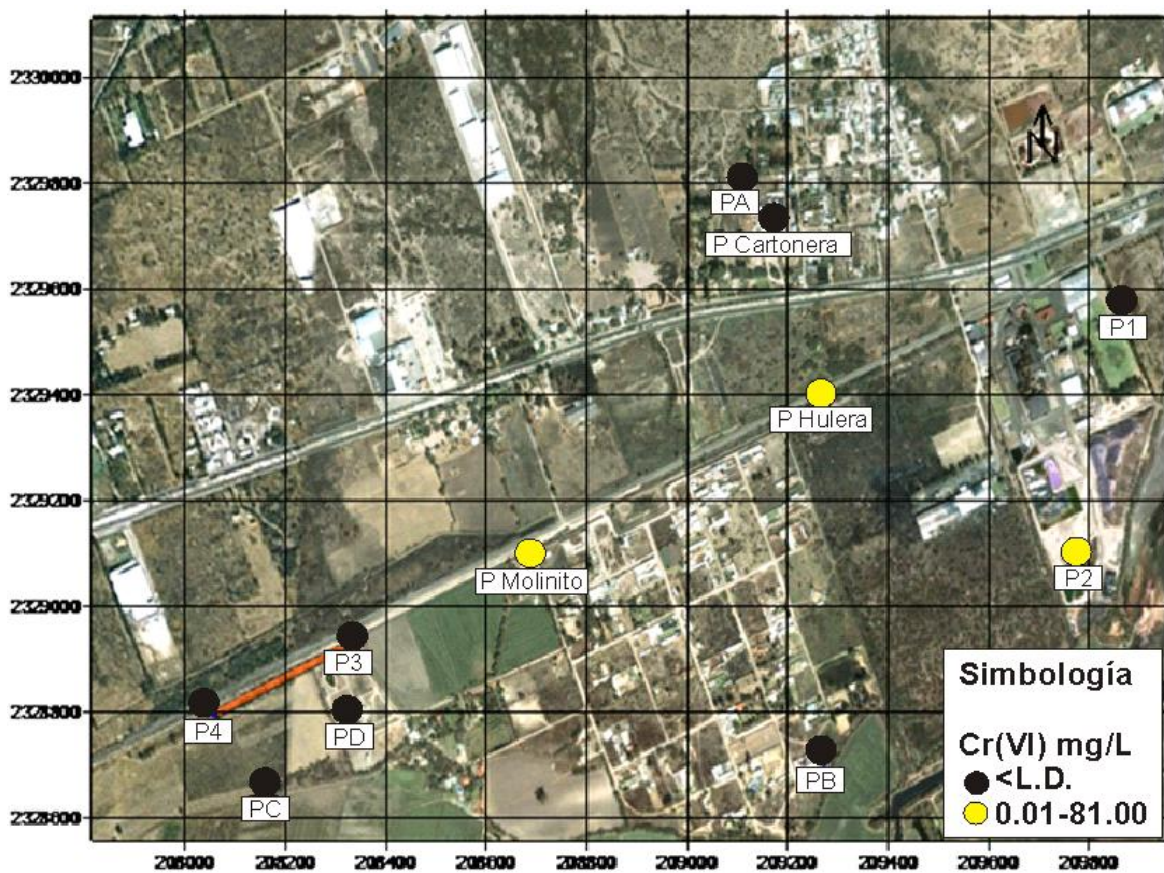
	Clave	Prof.	pH	CE	E	Cr (VI)
		cm		$\mu\text{S/cm}$	mV	mg/L
ZANJAS – SUELOS ALEDAÑOS	ZS 1	30	8.8	147	217.6	<LD
		60	7.8	110.6	221	<LD
		90	7.5	130.6	126.2	<LD
		120	8.3	159.2	146.4	<LD
	ZS 2	30	8.5	89.8	146	<LD
		60	8.1	98.6	118.5	<LD
		90	8.3	109.5	115.3	<LD
		120	9.5	179.4	109.5	<LD
	ZS 3	30	8.8	36.7	109.3	<LD
		60	8.4	61.9	115	<LD
		90	8.5	84.4	121.4	<LD
	ZS 4	30	8.8	47.8	121.4	<LD
		60	8.2	89.4	126.6	<LD
		90	8.8	49.6	115	<LD
	ZS 5	30	8.2	112.7	118.6	<LD
		60	8.5	142	110.2	<LD
		90	8.8	203.3	130	<LD
	ZS6	30	10.6	142.9	110.5	<LD
		60	8.4	76	102	<LD
		90	8.7	92.6	131.1	<LD
Promedio		8.6	111.4	131.4	-	
Desv. Estándar		0.7	43.6	33.1	-	
Desv. estándar relativa		7.6	39.1	25.2	-	
Máximo		10.6	203.3	221		
Mínimo		7.5	36.7	9.5		
Mediana		8.5	104.05	120		

Nota: El límite de detección de Cr(VI) por espectrofotometría de UV-visible es de 0.0300 mg/L y por polarografía de 0.001 mg/L.

### **c) Agua**

Fue necesario realizar un análisis en los acuíferos que circundan el confinamiento porque, como se indicó en los antecedentes, la especie hexavalente del cromo es extremadamente soluble. Si existe una infiltración de esta especie a través de la membrana plástica que envuelve al residuo, eventualmente puede aparecer contaminación en los acuíferos que circundan al sitio de confinamiento. La presencia de una especie carcinógena y oxidante como es el Cr(VI) en el agua volvería este recurso inservible para consumo humano, además de limitar mucho sus aplicaciones. Ya que el agua potable es un recurso vital, es necesario conservarla libre de contaminación y en su caso detectarla lo antes posible para evitar daños a la salud de la población. Para controlar esta circunstancia se realizó un análisis del agua en una red de monitoreo de pozos.

En la figura 27 se observa el resultado de la caracterización del agua extraída de los pozos muestreados. Se trata de una imagen de satélite de la región y de los pozos de la red de monitoreo de agua. Dicha red se elaboró para monitorear el comportamiento de la contaminación que se produjo por la dispersión del Cr(VI) de un residuo de producción de cromatos en la década de 1970 (Armienta et al, 1993). El sitio de confinamiento se encuentra entre los pozos P3, P4, PC y PD, en la esquina inferior izquierda de la imagen. En dichos pozos no se encontró contaminación por Cr(VI).



**Figura 27. Cr(VI) en los pozos de monitoreo para el muestreo de aguas**

En la tabla 10 se encuentran los valores de pH, CE y E para cada pozo. Los valores de E y pH para todos los pozos son muy semejantes entre sí. La media de pH es de 7.3, el máximo es 7.6 y el mínimo de 6.9, las aguas tienen valores de 7.3 (P2 y Hulera) y 7.4 (molinito).

La media de potencial redox es de 224 mV, el máximo es de 253 mV y el mínimo de 185 mV. Las aguas contaminadas tienen valores de 222 mV (P2), 215 mV (Hulera) y 239 mV (Molinito). Por otra parte, la CE tiene un valor medio de 2 349  $\mu\text{S}$ , un mínimo de 200  $\mu\text{S}$  y un máximo de 7 100  $\mu\text{S}$ . Los valores de las aguas contaminadas con Cr(VI) son de 6 720  $\mu\text{S}$  (P2), 4 730  $\mu\text{S}$  (Hulera) y 1 401  $\mu\text{S}$  (Molinito).

La presencia de Cr(VI) no les confiere a las muestras un pH, E o CE fuera del intervalo que se encontró en las aguas sin contaminación de Cr(VI), por lo tanto no se puede considerar a ninguna de estas variables como indicador de contaminación por Cr(VI) en agua. Sin embargo, debe considerarse la posibilidad de que el acuífero se encuentre contaminado con otras especies, entre ellas nitratos, nitritos y cloruros, probablemente de origen agrícola como señala Armienta et al, 1993, que lixiviaron hasta el agua subterránea, confiriéndole al agua la variedad de valores de conductividad eléctrica que presenta cada pozo.

Los pozos inmediatamente contiguos al sitio de confinamiento (P3, P4, PC y PD) no presentaron Cr(VI) en el agua que se extrajo de ellos. Aunque se percibe la presencia de Cr(VI) en concentraciones por encima del límite de 5 mg/L, estipulado en la NOM-052-SEMARNAT-2005, en tres de los pozos analizados (Molinito, P2 y Hulera), estudios previos han determinado que es ocasionada por la lixiviación de fuentes distintas al sitio de confinamiento de residuos (Armienta et al, 1996). Esto significa que el agua contenida en los pozos contiguos al confinamiento no presenta toxicidad debida al Cr(VI) proveniente del sitio de confinamiento. Además, el acuífero bajo el sitio se mantiene aislado de la pluma de contaminación de los mantos vecinos porque los cuerpos de agua de la región se encuentran semiconfinados y de acuerdo con Armienta et al, 1993, los flujos de agua subterránea en la región toman la dirección del cauce del Rio Turbio y se dirigen hacia el Sureste, mientras que el acuífero que se encuentra bajo el sitio de confinamiento se encuentra al suroeste. Si además tomamos en cuenta que la región consiste de acuíferos semiconfinados, resulta lógico que el flujo de agua no contribuya a la propagación de la contaminación y que esta contaminación no afecte el acuífero somero localizado bajo el sitio de confinamiento.

Por lo que al no existir afectación no es necesario llevar a cabo una remediación del acuífero que se encuentra bajo el confinamiento.



**Tabla 10. Parámetros generales en agua de pozos.**

	Clave	pH	CE	E	Cr (VI)
			$\mu S/cm$	mV	mg/L
POZOS	P1	7.3	7 100.00	219.00	<LD
	P2	7.3	6 720.00	222.50	10.34
	P3	7.4	199.90	214.40	<LD
	P4	7.3	837.00	218.80	<LD
	P5	7.5	1 740.00	218.10	<LD
	HULERA	7.3	4 730.00	215.50	80.71
	MOLINITO	7.4	1 401.00	239.10	23.38
	A	7.6	635.00	185.30	<LD
	B	6.9	469.00	241.40	<LD
	C	7.3	582.00	239.00	<LD
	D	7.3	1421	253.00	<LD
	Promedio	7.33	2 348.63	224.19	10.49
	Desv. Estándar	0.17	2 568.60	18.30	24.45
	Desv. estándar relativa	2.4	109.30	8.20	235.00
	Máximo	7.6	7 100.00	253.00	80.71
	Mínimo	6.9	199.90	185.30	10.34
	Mediana	7.3	1 401.00	219.00	23.38

Nota: El límite de detección de Cr(VI) por espectrofotometría de UV-visible es de 0.0300 mg/L y por polarografía de 0.001 mg/L.

#### **d) Conclusiones sobre el grado de afectación y las medidas a tomar según la normatividad ambiental**

No se encontró dispersión de Cr(VI) del sitio de confinamiento hacia sus alrededores. Sin embargo, debe considerarse que el sitio de confinamiento debe desmantelarse debido a que incumple con la normatividad ambiental. En este apartado se resumen y discuten los resultados obtenidos y la situación del sitio de confinamiento.

El residuo confinado tiene en promedio una concentración de 5 177 mg/kg de Cr(VI), presenta un pH alcalino y un potencial redox inferior al de los valores de

fondo y suelos aledaños producto del tratamiento alcalino que se dio a la cromita durante su procesamiento, mientras que la conductividad eléctrica que es aproximadamente 20 veces mayor a la de los valores de fondo es ocasionada por la presencia del Cr(VI) en el residuo.

Los valores de fondo presentan también un pH alcalino, su conductividad es variable debido a que los puntos donde se colectaron las muestras tienen distintos usos de suelo y su potencial redox es mayor que el de los residuos confinados y de su análisis se conoce que no existe Cr(VI) de manera natural en el suelo de la región.

Los valores de variables como conductividad eléctrica y pH en los suelos aledaños al confinamiento son diferentes entre sí de acuerdo con el uso que se le da al suelo muestreado, encontrándose los mayores valores de conductividad y pH en la región agrícola al sur del sitio de confinamiento. En este caso es importante destacar que aunque no se haya encontrado contaminación por Cr(VI) en el suelo, la tendencia que mostró la conductividad eléctrica en el suelo de uso agrícola indica que existen ciertas especies químicas presentes en él, probablemente fertilizantes.

En el caso del agua de pozos no se encontró un patrón de comportamiento de las variables estudiadas respecto a la contaminación por Cr(VI). Sin embargo, lo importante es que no se encontró contaminación proveniente del sitio de confinamiento en los acuíferos y que el agua de los pozos que circundan el confinamiento no contienen Cr(VI).

Aunque no existe dispersión del Cr(VI) en las inmediaciones del sitio de confinamiento, se considera necesario dismantelar el confinamiento debido al actual uso que se le da a los suelos que circundan el sitio de confinamiento. El sitio está rodeado por terrenos de cultivo y junto a él se encuentra una vivienda. Además de esto no existe la distancia mínima de 100 m estipulada por la NOM 055 SEMARNAT 2003 entre el sitio de confinamiento y cualquier otro tipo de uso de suelo.

La ley indica, respecto al uso de suelo, en el artículo 98 de la LGEEPA que “*el uso del suelo debe ser compatible con su vocación natural y no debe alterar el equilibrio de los ecosistemas*”. La región donde se encuentra el sitio de confinamiento es de uso agrícola y habitacional, por lo que la presencia de un sitio de confinamiento de residuos industriales no es acorde a la vocación natural del suelo.

La LGPIR (Ley general para la prevención y gestión integral de residuos) remite a las normas para el confinamiento de residuos, y la norma oficial mexicana NOM 055 SEMARNAT 2003 (QUE ESTABLECE LOS REQUISITOS QUE DEBEN REUNIR LOS SITIOS DESTINADOS AL CONFINAMIENTO CONTROLADO DE RESIDUOS PELIGROSOS EXCEPTO DE LOS RADIATIVOS) establece que los confinamientos de residuos deben contar con una franja de 100 metros alrededor de las celdas de confinamiento que sirva como terreno de amortiguamiento para prevenir posibles efectos de contaminación en el entorno. El sitio de confinamiento de residuo en estudio no cuenta con esa franja. Adicionalmente, lo establecido en el artículo 134 de LGEEPA, que indica que “*los residuos deben ser controlados en tanto que constituyen la principal fuente de contaminación de los suelos*”; y en la misma línea de pensamiento el artículo 136 indica que “*los residuos que se acumulen o puedan acumularse y se depositen o infiltren en los suelos deberán reunir las condiciones necesarias para prevenir o evitar:*

*I. La contaminación del suelo;*

*II. Las alteraciones nocivas en el proceso biológico de los suelos;*

*III.- Las alteraciones en el suelo que perjudiquen su aprovechamiento, uso o explotación, y*

*IV. Riesgos y problemas de salud”.*

Debido a estos requerimientos y por las características que presenta el residuo, es necesario elaborar un plan de manejo del residuo para evitar daños al ecosistema. Este plan de manejo incluye la caracterización de los residuos, el

desarrollo y realización del adecuado proceso de estabilización en el sitio y el destino final que se le dé al residuo estabilizado.

### 3.2 Tratamiento de estabilización del residuo

En esta sección se desarrollaron las primeras dos etapas del plan de manejo del residuo que se mencionaron al final del apartado anterior.

Para lo cual, se realizó una caracterización más profunda del residuo confinado y se evaluaron las variables involucradas en el tratamiento de estabilización.

Considerando las características de la problemática, los tipos de tratamiento que se pueden aplicar sobre el residuo son:

*Tratamiento in situ:* corresponde a realizar la estabilización del residuo en el mismo terreno sin llevar a cabo su remoción del sitio de confinamiento en el que se encuentra. Lógicamente, el impacto ambiental inducido es bajo, pues el tratamiento sólo implica la instalación del equipo adecuado. Los costos económicos suelen ser muy competitivos y en principio son métodos fácilmente aplicables a diversas situaciones. El inconveniente se encuentra en la incertidumbre sobre los resultados reales, ya que al no haber remoción del residuo de su sitio, se pueden presentar problemas de homogeneización que repercutan de manera negativa sobre la estabilización del suelo o residuo sobre el que se aplica el tratamiento.

*Tratamiento ex situ on site:* también se trata de un tratamiento en el sitio de estudio, la diferencia con el tratamiento in situ, radica en que para hacerlo se remueve el residuo de su confinamiento para realizar la estabilización. Presenta la desventaja de ser más costoso que el tratamiento in situ, pues requiere de la

excavación para la extracción del residuo contaminado y la adecuación de las condiciones para realizar el tratamiento. Además existe el riesgo de la dispersión de los componentes contaminantes hacia el entorno al extraer el residuo, por lo que debe llevarse a cabo con un control estricto del proceso de excavación.

*Tratamiento en reactor:* éste es el que actualmente realiza la empresa con un residuo de otros de sus depósitos y corresponde a un tratamiento ex situ *off site*, pues se procede a la remoción y traslado a las instalaciones de una planta de tratamiento, donde el residuo es molido y depositado dentro de un reactor y procesado para reducir el Cr(VI) a Cr(III). Este proceso utiliza las aguas del acuífero como medio de la reacción, ácido sulfúrico para proporcionar los protones que la reacción requiere y sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) como reductor. Entre las ventajas de las técnicas de estabilización ex situ destaca su efectividad, en cuanto que el residuo contaminado es físicamente eliminado y se optimiza el proceso de tratamiento al homogeneizarse el residuo tras su excavación. Además, se puede controlar el proceso y actuar con independencia de factores externos como: el clima, hidrología, etc. Las desventajas son especialmente de tipo económico pues dependen del costo del traslado del material contaminado y de su tratamiento en las instalaciones que han sido destinadas a este fin. También existe el riesgo de dispersión de contaminantes hacia el entorno al extraer y transportar el residuo, por lo que se debe tener control sobre estos dos aspectos.

Se propone que para el tratamiento del residuo confinado se realice el tratamiento en el reactor, puesto que se trata de un proceso conocido para la empresa y ha demostrado dar resultados satisfactorios hasta ahora. Sin embargo, es conveniente evaluar si es posible realizar una optimización de algunas de las variables involucradas.

En la primera parte de esta sección se describen las distintas pruebas de caracterización que se realizaron a la muestra compuesta del residuo confinado. A partir de esta caracterización se determinó la composición química del residuo y las condiciones necesarias para su estabilización. Esta información es necesaria,

ya con ella se puede saber si los materiales que contiene el residuo tienen la capacidad de participar, ya sea de modo negativo o positivo en el proceso de estabilización.

En segundo término, se realizaron los experimentos para optimizar ciertas variables que resultan estratégicas en el proceso de reducción en el reactor, éstas son: la proporción de agua para llevar a cabo la reacción, el tamaño de partícula del residuo, el exceso de  $\text{FeSO}_4$  y ritmo de adición de ácido sulfúrico. En resumen, se buscó la proporción mínima de agua a la cual se puede llevar a cabo la reacción utilizando el tamaño de partícula  $<2\ 000\ \mu\text{m}$  que es el tamaño usualmente utilizado para análisis de laboratorio. Una vez determinado este aspecto se evaluó la diferencia que existe con el tamaño de partícula  $<2\ 000\ \mu\text{m}$  y el que utiliza la empresa actualmente para su proceso. Finalmente se determinó el exceso de sulfato ferroso necesario para realizar la reacción y se escaló el experimento a un reactor de laboratorio donde se controlaron las condiciones de acidez y el ritmo de adición de ácido sulfúrico.

### **3.2.1 Caracterización de la muestra compuesta**

La caracterización del material se realizó sobre una muestra compuesta que se obtuvo en el muestreo complementario. Esta muestra estuvo conformada por una mezcla de 5 zanjas excavadas en el sitio de confinamiento con una pala mecánica. Aunque durante la evaluación del impacto ambiental se realizó una caracterización general del residuo, resulta conveniente realizar una caracterización en cuanto a la composición elemental y mineralógica del residuo para poder determinar la estrategia que se seguirá para su estabilización.

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de caracterización a las que fue sometida la muestra compuesta.

### a) pH, CE, E, y Cr(VI)

El resultado de la caracterización de esta muestra se muestra en la tabla 11, el contenido de Cr(VI) se determinó por espectrofotometría de UV-visible. Los parámetros pH, E y CE se encuentran dentro del intervalo de valores que presentaban las muestras individuales caracterizadas para el estudio del impacto al entorno, sin embargo la concentración de Cr(VI) no tiene el mismo comportamiento, se encuentra por encima del máximo que presentan las muestras individuales.

Los componentes de la muestra compuesta se extrajeron en un muestreo posterior a la ocasión en que se extrajeron las muestras individuales para caracterización general, por lo que, la concentración de Cr(VI) que se encontró en esta muestra compuesta se atribuye a la exposición del residuo a las condiciones ambientales. Después del primer muestreo el efecto de la temperatura ocasionó que cierta cantidad de agua se evaporara y la humedad del residuo se desplazara hacia las partes más superficiales del sitio de confinamiento. Este fenómeno trajo consigo el arrastre de Cr(VI) y su consecuente concentración a la altura donde se tomaron las muestras que se mezclaron.

**Tabla 11. Caracterización general de la muestra compuesta.**

Cr(VI)	pH	CE	E
mg/kg		$\mu$ S/cm	mV
13 305	9.93	2 950	98

La extracción PECT realizada de acuerdo con la NOM-053-SEMARNAT-1993 arrojó una concentración de 620 mg/L en el extracto líquido, la cual sobrepasa 124 veces el límite permisible, por lo que es evidente que el residuo es peligroso.

## b) Metales por ICP

En la tabla 12 se observa la composición elemental de la muestra, obtenida mediante la técnica de ICP. En general el residuo es rico en Al, Fe, Cr y Ca.

**Tabla 12. Concentración de metales totales en la muestra compuesta (el límite de detección aparece en el apéndice analítico).**

Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Na
mg/kg						
50 486	60 539	39 290	61 007	2 404	11 899	22 549

Con los datos de Cr(VI) y la lectura en ICP que cuantifica el cromo total, podemos calcular la concentración de Cr(III) en la muestra compuesta (tabla 13).

**Tabla 13. Concentración de especies de cromo encontrada en los residuos del sitio de confinamiento**

Cromo total	Cr(VI)	Cr(III)
mg/kg		
39 290	13 305	25 985

Como se puede observar la mayor cantidad de cromo en el residuo corresponde a la especie trivalente, esto se debe al origen del residuo, pues en la naturaleza la cromita contiene Cr(III) y en el proceso para obtener cromatos éste es oxidado a Cr(VI) mediante un tratamiento alcalino realizado a temperaturas cercanas a los 1 200 °C. Por lo tanto el Cr(III) que se encontró, probablemente corresponde a la cantidad que no logró oxidarse durante el proceso y quedó remanente en el material. Es de esperarse que la cantidad de Cr(VI) en el residuo sea inferior a la de Cr(III), puesto que después del proceso de oxidación de la cromita el producto de interés es precisamente el Cr(VI) y durante el proceso se intentó rescatar la mayor cantidad posible de esta especie.



### c) Alcalinidad de la muestra compuesta

Debido a que la reacción de reducción se realiza en medio ácido, se debe determinar la alcalinidad del residuo. Recordemos que el proceso de producción de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  involucra la mezcla de carbonato de sodio con la cromita y que el suelo contiene materiales ígneos y sedimentarios que suelen contener minerales básicos. Por estas razones el material tiene pH alcalino y es fundamental conocer su potencial de neutralización para que la reacción de reducción de Cr(VI) se lleve a cabo, pues la reducción requiere medio ácido.

La cantidad de carbonatos contenidos y por consiguiente la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para neutralizar estos carbonatos (tabla 14) se obtuvieron siguiendo los procedimientos establecidos en la norma oficial mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003.

**Tabla 14. Potencial de neutralización promedio de las muestras compuestas y volumen de ácido necesario para neutralizar sustancias alcalinas en una tonelada de muestra**

Potencial de Neutralización (kg $\text{CaCO}_3$ /ton residuo)	mol $\text{CaCO}_3$ /ton residuo	Litros de $\text{H}_2\text{SO}_4$ /ton de residuo
119.97	1 199.77	65.20

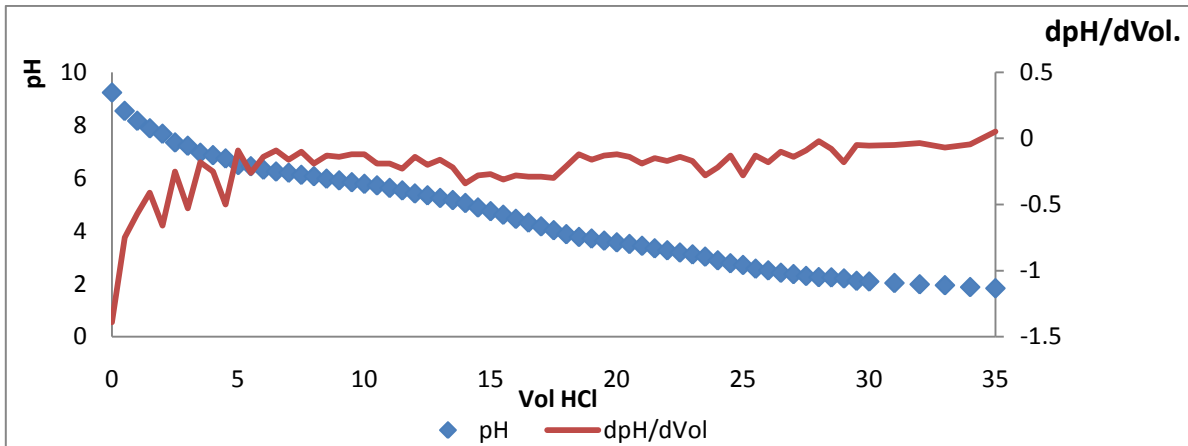
Los datos que se obtienen a partir del potencial de neutralización son útiles tanto por motivos económicos como por fines prácticos, agregar un exceso muy grande de ácido puede traer consecuencias como lixiviación ácida hacia los mantos acuíferos y aumentar la movilidad del Cr(III) en el suelo. Por otra parte un déficit de ácido hará que la reacción entre Fe(II) y Cr(VI) disminuya su rapidez e incluso quede incompleta por falta de una fuente de protones.

La figura 27 muestra una curva de titulación de la muestra estudiada para obtener el potencial de neutralización. La serie azul en la figura 28 a) indica la

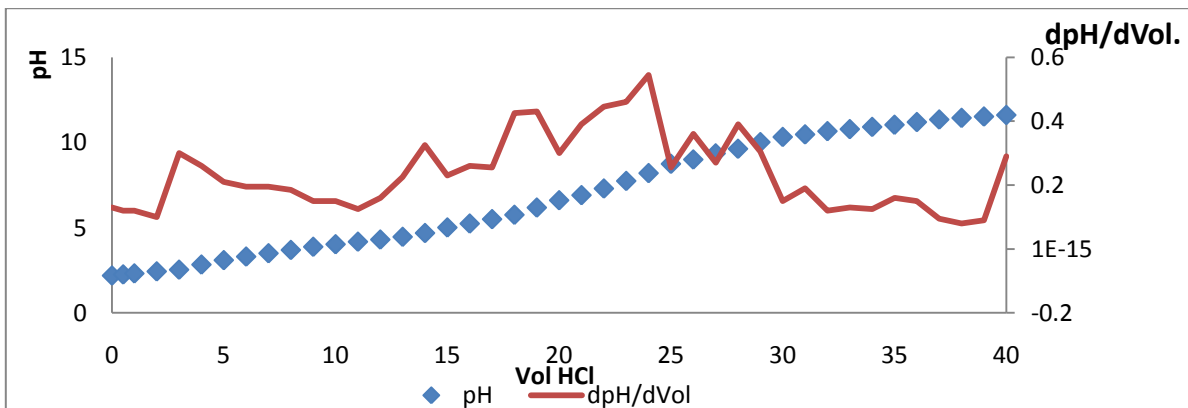
disminución del pH con cada adición de ácido clorhídrico 0.1 N, la serie roja es la primera derivada del pH con respecto al volumen de ácido añadido, ésta indica cuál es el volumen en el que se obtiene la neutralización de las distintas bases contenidas en la muestra. En la curva de titulación por retroceso de la figura 28 b) se muestra la titulación donde se realiza el proceso inverso: el pH aumenta y se observa la neutralización de las especies ácidas. De esta información se obtiene la concentración de materiales alcalinos presentes en la muestra y cada punto de inflexión que se presenta indica la neutralización de una especie diferente, en este caso se observan 3 picos importantes a pH de 3, 4.3 y 7.

Durante el proceso de estabilización del residuo, las sustancias alcalinas que están presentes tendrán influencia en dos fenómenos:

- 1) Las condiciones alcalinas del residuo inhiben la reacción de reducción de Cr(VI), puesto que no habrá aportación de protones. Por lo tanto será necesario agregar ácido para neutralizar la alcalinidad y aportar los protones necesarios para la reacción.
- 2) Una vez que se haya acidificado el medio de reacción, las sustancias alcalinas que se encuentran en el residuo comenzarán a reaccionar, aumentando paulatinamente el pH del residuo estabilizado. Este incremento de pH, favorecerá la precipitación de las especies de Cr(III) formadas durante la reacción. Si el material eleva el pH de manera significativa hasta valores cercanos a las condiciones de neutralidad, no será necesario agregar un agente alcalino para llevar el pH del residuo a condiciones de neutralidad.



**Figura 28 a) Curva de titulación ácido-base de muestra compuesta. El eje y de la izquierda (serie de rombos) señala la curva de titulación con HCl. El eje y de la derecha indica la primera derivada del pH respecto al volumen de HCl añadido.**



**Figura 28 b) Curva de titulación ácido-base de muestra compuesta. El eje y izquierdo (serie de rombos) señala la titulación por retroceso con hidróxido de sodio. El eje y de la derecha indica la primera derivada del pH respecto al volumen de NaOH añadido.**

#### d) Identificación de fases minerales por Difracción de rayos X

La interpretación de difracción de rayos X nos proporciona información sobre la composición mineralógica del residuo. El informe de difracción de rayos X indica que la muestra tiene una composición compleja. La tabla 15 muestra los materiales encontrados en la muestra compuesta. Se observa que hay cromita

(MgCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y lopezita (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), las cuales son el origen de las dos especies de cromo presentes, Cr(III) y (VI). Puede observarse que existen arcillas (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (K,H<sub>3</sub>O)(Al,Mg,Fe)<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>[(OH)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>O) y (Ca,Na)(Al,Si)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) lo cual contribuye a que por acción de las propiedades anfóteras del aluminio, el material adquiera las propiedades ácidas o básicas del medio donde se encuentran (Sparks, 2003), esto contribuye a la sorción o repulsión del Cr(III) o Cr(VI) en el material, según sea el caso. La presencia de carbonatos como la siderita y la calcita y de los óxidos de calcio y sodio, que se encuentran en materiales como la plagioclasa, explica el comportamiento alcalino del residuo.

**Tabla 15. Fases minerales obtenidas por difracción de rayos X.**

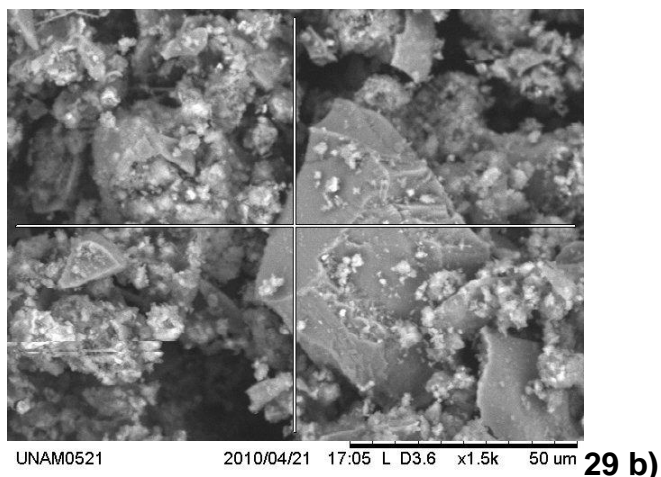
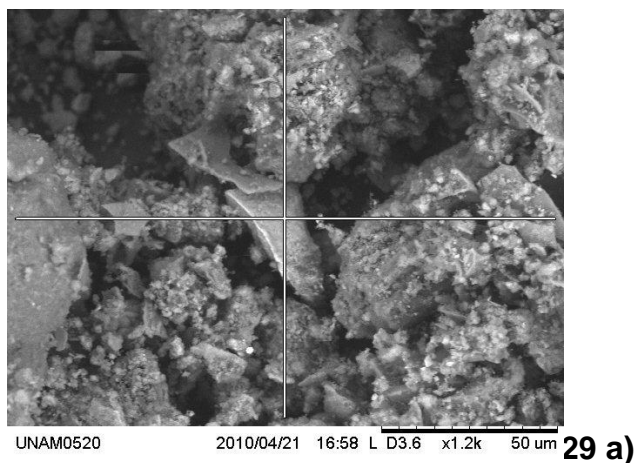
Sustancia	Fórmula
Calcita	CaCO <sub>3</sub>
Siderita	FeCO <sub>3</sub>
Plagioclasa	(Ca,Na)(Al,Si) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>
Magnesiocromita	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Dicromato de Potasio (Lopezita)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Halloysita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
Illita	(K,H <sub>3</sub> O)(Al, Mg, Fe) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)

#### **e) Caracterización por microscopía electrónica de barrido acoplada a espectrometría de difracción de electrones (MEB-EDS)**

Esta prueba se realizó con la finalidad de observar la morfología y por otra parte la composición elemental de las partículas presentes en el residuo y complementar la información que proporciona la determinación de difracción de rayos X en cuanto a la composición y morfología de la muestra. Con esta prueba se pueden caracterizar las partículas que conforman la muestra de acuerdo con su composición y estructura, y se puede saber si los materiales que contiene la

muestra son útiles para los propósitos de la remediación y si afectarán a este proceso.

En las imágenes del microscopio puede observarse que la muestra tiene una composición heterogénea, donde algunas partículas cristalinas se encuentran cubiertas por otras partículas luminosas más pequeñas y amorfas, se considera cada imagen analizada una mezcla de materiales. Las figuras 29 a y b muestran dos de las imágenes que tomó el microscopio, el resto pueden observarse en el anexo fotográfico.



**Figura 29** Imágenes de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a 149  $\mu\text{m}$  obtenida con microscopio electrónico de barrido: a) espectro 1, b) espectro 2.

La tabla 16 muestra la concentración de 10 espectros de EDS tomados en diferentes puntos de una muestra con el microscopio electrónico de barrido MEB. El microscopio electrónico de barrido proporciona información relacionada con la morfología y composición química de una partícula en específico. Por eso los resultados obtenidos en la tabla 16 no corresponden a los resultados de las mediciones de bulto por ICP y fluorescencia de Rayos X.

**Tabla 16. Concentración promedio de metales totales en distintas secciones de una pequeña porción de muestra.**

Partícula	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Fe	Mo	In
	% m/m										
1	5	-	13.8	26	3.2	2.2	14.7	18.7	16.1	-	-
2	3.5	1.8	12.1	29	-	2.7	16.2	24	11.1	-	-
3	3.1	-	10.4	43	3.1	2.6	11.8	14.9	11.4	-	-
4	3.5	2.1	12.2	18	-	-	20.2	17.1	17.9	5.2	3.5
5	3.6	2.4	13.7	19	3	1.6	20.8	17.4	18.8	-	-
6	4.1	2	14.2	23	3.7	1.8	18.2	17.5	15.3	-	-
7	3.5	1.7	12.3	17	3.1	2.8	13	20.1	26.6	-	-
8	2.4	-	10.1	16	3.6	2	20.4	26.9	18.2	-	-
9	3.2	1.5	11.5	18	3.7	3.1	21.3	19.5	18.7	-	-
10	4	2.3	15.8	28	3.9	2.5	14.4	17.1	11.5	-	-

No se puede determinar con exactitud los materiales presentes en cada punto analizado ya que la mezcla es muy heterogénea, sin embargo las concentraciones presentes en el espectro pueden darnos una idea aproximada del contenido de mezcla de materiales que se está analizando. Las concentraciones de Al y Si son similares a las que contienen los materiales arcillosos, plagioclasa  $[(Ca,Na)(Al,Si)_2Si_2O_8]$ , caolinita  $[Al_2Si_2O_5]$  e illita  $(K,H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$ . La plagioclasa contiene 9.96 % Al y 31.12 % Si; la caolinita tiene 21.76 % Si y 20.90 % de Al y la illita contiene 9.01 % Al, 1.3 % Fe, 25.5 % Si. En la partícula 3 hay una concentración de Si mayor que la de los otros espectros, esto indica la presencia de cuarzo en esa partícula, pues la

composición del cuarzo es 46 % Si y la partícula presenta 43 % Si. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, la presencia de cromo en las partículas analizadas corresponde con la presencia de cromita y dicromato de potasio.

Las concentraciones de Si en las partículas 1, 2, 6 y 10 permiten considerar que están compuestas en gran parte por illita. La alta concentración de Fe y Ca indican la presencia de calcita y siderita en las partículas analizadas. Por otro lado, la presencia de azufre en proporciones cercanas al 3 % puede ser indicador de la presencia de sulfatos de magnesio y calcio ( $\text{CaSO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$ ) que se encuentran amorfos y en pequeñas cantidades, por esa razón no fueron detectados por la difracción de rayos X.

También se puede detectar que la composición de las partículas 4, 5, 7, 8 y 9 es similar a la que tiene la plagioclasa, 12 % Al y 20 % Fe.

Los materiales detectados en las partículas de la muestra junto con los resultados de la difracción de rayos X explican las características alcalinas del material. Esta información permite deducir ciertos detalles de la reacción, sobre todo de la manera en que se llevará a cabo la neutralización ácido-base. Es decir, los conglomerados amorfos que se observan tienen atrapadas las partículas que contienen el Cr(VI), al estar en el medio ácido que se requiere para la reducción del Cr(VI), el conglomerado alcalino comenzará a consumirse por acción del ácido hasta desgastarse totalmente, trayendo como consecuencia la liberación del Cr(VI) contenido en el residuo y un eventual aumento en el pH en el material. Si la cantidad de ácido se optimiza, el aumento de pH terminará en condiciones de neutralidad, esto favorecerá la precipitación de Cr(III) y de los otros iones en disolución, completándose así la estabilización del residuo.

### 3.2.2 Proceso de estabilización

A partir de la caracterización del residuo en estudio es posible definir un proceso que permita su estabilización vía la formación de especies de baja solubilidad y que por lo tanto representen un bajo riesgo para el ambiente.

El presente estudio tomó como punto de partida un proceso de estabilización industrial de un residuo similar, cuyos productos de estabilización son especies de bajo impacto ambiental y que permiten su incorporación al entorno de forma ambientalmente aceptable.

El proceso original consta de la siguiente secuencia de operación y se tratan 100 toneladas de residuo al día: 1) la molienda del residuo a un tamaño  $<149 \mu\text{m}$  para aumentar la superficie reactiva del material, 2) colocar el residuo molido en el reactor, agregar una proporción agua:residuo de 10:1, agitar el contenido del reactor durante 10 minutos, 3) adicionar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hasta llegar al pH deseado que debe ser superior a 2 después de la reacción para que el residuo no sea considerado corrosivo, 4) adicionar el reductor seleccionado al reactor, agitar el contenido durante 10 minutos, 5) filtrar el residuo tratado, 6) recircular el líquido y disponer del sólido como se tenga planeado. En caso de que el sólido contenga una concentración de Cr(VI) mayor a 100 mg/kg deberá ser recirculado en el proceso para volver a tratarlo y hacerlo cumplir la norma.

En esta tesis se realizaron diferentes experimentos con el objetivo de optimizar las variables determinantes en el proceso industrial que actualmente opera. Para lo cual se hizo un diseño de experimentos basándose en la literatura científica y las condiciones originales del proceso como guía para seleccionar las condiciones más adecuadas para realizar la reducción de Cr(VI) y posteriormente su escalamiento.

El proceso de estabilización se llevó a cabo en dos partes: la primera parte consistió en la optimización de las diferentes variables que son determinantes en el proceso de estabilización del residuo, mientras que la segunda parte,



correspondió al escalamiento de estas variables a nivel reactor de laboratorio donde se verificó la eficiencia del proceso de estabilización estudiado cuantificando el cromo hexavalente residual de acuerdo a la normatividad mexicana.

### **a) Optimización de variables del proceso de estabilización**

Resulta importante determinar si las características del residuo permiten que el proceso de estabilización consuma menos recursos que los que se utilizan actualmente, pues esto supone, además de un ahorro económico, que los recursos que logren ahorrarse en el proceso de reducción estarán disponibles para aplicaciones distintas.

El objetivo de estos experimentos fue averiguar si es posible reducir la proporción de agua en la reacción, verificar si es posible una reducción de costos y tiempo al no tener que reducir el tamaño de partícula del residuo hasta el tamaño que actualmente se utiliza y optimizar el exceso de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en el que se realiza la reducción total del  $\text{Cr(VI)}$ . También se verificó el efecto que tiene la adición de ácido al medio reactivo. Esto último se realizó durante el proceso de escalamiento a nivel reactor de laboratorio pues la masa de residuo utilizada en el reactor permitía un control adecuado de la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

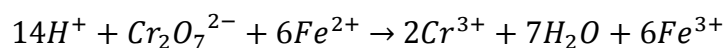
El primer paso de la optimización fue establecer las cantidades de reactivos necesarias para realizar la reacción de reducción, después se realizaron experimentos en lotes. Dos características que no se alteraron en ellos fueron la agitación orbital a 250 rpm y la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  añadiendo la cantidad calculada en una sola dosis, en ningún caso se midió la temperatura que alcanzó el sistema debido a que la agitación orbital no lo permite. El orden de la adición de reactivos fue 1) residuo, 2) agua, 3) ácido sulfúrico, 4) sulfato ferroso. Se seleccionó dicho orden puesto que la literatura indica que el pH alcalino del residuo favorece la precipitación del  $\text{Fe(II)}$  como hidróxidos de  $\text{Fe(II)}$  o carbonatos y también propicia la oxidación del  $\text{Fe(II)}$  a  $\text{Fe(III)}$  por acción del oxígeno disuelto en el agua

reduciendo la eficiencia de la reducción del Cr(VI) (Jagupilla et al, 2009), además es el orden de adición que sugieren trabajos de tesis como el de García Gómez, 1999.

### **Cantidad de reactivos calculada**

El proceso de estabilización se basa en la reacción de reducción en medio ácido de cromo hexavalente a cromo trivalente, utilizando como agente reductor sulfato ferroso heptahidratado.

De acuerdo con la reacción entre el sulfato ferroso y el ion dicromato.



Se calculó la cantidad de sulfato ferroso para reducir el Cr(VI) de acuerdo con el resultado de la extracción alcalina. Se estima necesario utilizar 767.57 mol de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ /ton residuo, cantidad que equivale a 213.38 kg  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ / ton de residuo.

Por otra parte se obtuvo la cantidad de ácido sulfúrico concentrado para que la reacción se llevara a cabo y se le sumó el ácido necesario para la neutralización de los carbonatos del residuo. En total se estima que serán necesarios 1 802.36 mol de  $H_2SO_4$  por tonelada de residuo, que equivalen a 113.87 L de  $H_2SO_4$  concentrado por tonelada de residuo. La cantidad de ácido para neutralizar las sustancias alcalinas presentes en el residuo fue de 65.20 L/tonelada de residuo y para que la reacción de reducción de Cr(VI) se realice fue de 48.67 L/tonelada.

De acuerdo con las cantidades de reactivos calculadas se realizaron diferentes experimentos, que a continuación se describen y cuyo objetivo fue establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de estabilización.

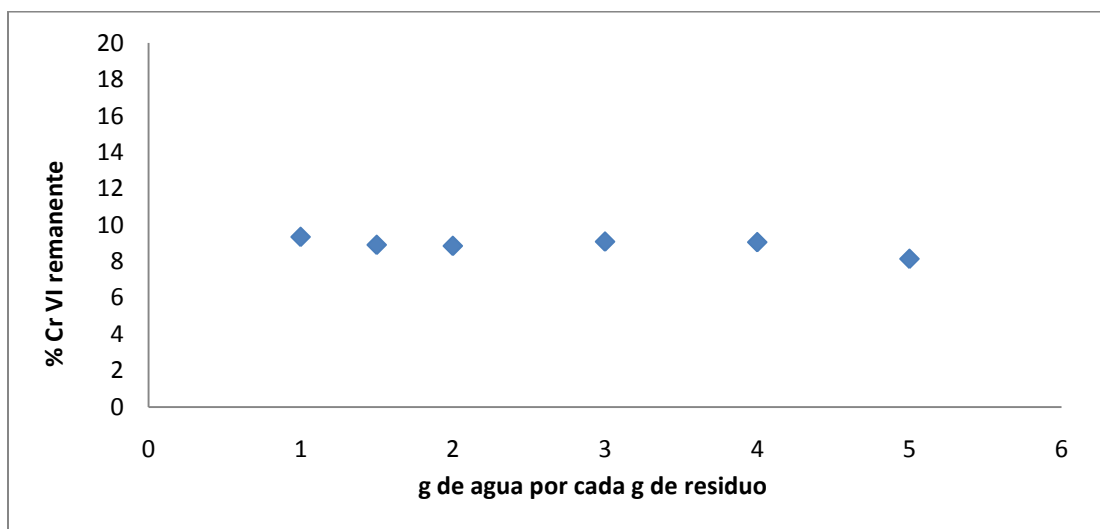
## Relación agua:sólido

En estas pruebas se buscó minimizar la cantidad de agua que se utiliza en el proceso, ya que operar grandes volúmenes de agua implica problemas de abastecimiento y operación de estos volúmenes, lo cual trae consigo consecuencias económicas y potenciales problemas ecológicos asociados a la disponibilidad del líquido. El proceso de tratamiento original utiliza una proporción de 10 toneladas de agua por cada tonelada de residuo, la cual puede ser reducida, ya que de acuerdo con la investigación bibliográfica realizada (García Gomez, 1999; González Mellado, 2002 y Sánchez Crisóstomo, 2004), la cantidad total de Cr(VI) que se extrae del residuo es similar al utilizar distintas proporciones de agua. En general se informan casos en los que no existieron variaciones entre el resultado de cada proporción de agua, el máximo valor de variación para un experimento de este tipo fue de 14 %. Se consideró este antecedente y el hecho de que se desea minimizar la cantidad de agua utilizada en el proceso. Con base en estos datos se llevó a cabo un experimento para comparar la cantidad de Cr(VI) que permanecía sin reducirse con cada proporción de agua. En la figura 30 se muestra el perfil de los resultados promedio del experimento y su repetición y la tabla 17 muestra los resultados numéricos.

En este experimento al cambiar la cantidad de agua no se encuentran grandes diferencias entre las concentraciones de Cr(VI) que permanecen remanentes en el residuo dando valores entre 8.13-9.33 % respecto a la concentración inicial de Cr(VI) inicial, equivalentes a 1 082-1 242 mg/kg. El promedio fue 1 183 mg/kg (8.89 %), con una desviación estándar de 53.3 mg/kg (0.4 %), su coeficiente de variación o desviación estándar relativa es de 4.6 %. Ya que la cantidad de Cr(VI) que permanece remanente en el residuo es similar para todas las proporciones de agua utilizadas, se seleccionó la proporción 1:1 como la más adecuada puesto que es la que representa el menor gasto de agua.

**Tabla 17. Concentración de Cr(VI) remanente en el residuo después de realizar la reacción de reducción con FeSO<sub>4</sub> al utilizar diferentes proporciones de agua.**

Proporción agua:sólido	Cr(VI) mg/kg	Cr(VI) sin reducir %
1:1	1 242.67	9.33
1.5:1	1 184.54	8.9
2:1	1 176.83	8.84
3:1	1 208.21	9.08
4:1	1 204.11	9.05
5:1	1 082.58	8.14



**Figura 30. Cr(VI) remanente en el residuo después de la reacción con sulfato ferroso heptahidratado utilizando diferentes proporciones agua:sólido.**

### Tamaño de partícula

En el trabajo realizado por Jagupilla et al, 2009, se hizo la comparación entre varios tamaños: 150 µm, 75 µm, 38 µm y 10 µm y concluyen que la mayor reducción de Cr(VI) se logra con el menor tamaño de partícula, ya que confiere la mayor área superficial, lo que provoca que exista una mayor cantidad de Cr(VI) disponible. Así mismo la tesis de García Gómez, 1999, indica que al disminuir el

tamaño de partícula, el porcentaje de Cr(VI) que se puede extraer en agua es mayor. Basándonos en estos experimentos se utilizaron 2 tamaños de partícula para realizar esta comparación. Se seleccionaron <2 000  $\mu\text{m}$  y <149  $\mu\text{m}$ . El criterio para seleccionar estos tamaños fue que el tamaño <2 000  $\mu\text{m}$  es el tamaño establecido para realizar análisis, mientras que el tamaño <149  $\mu\text{m}$  es el tamaño de partícula más pequeño que alcanza la molienda para el proceso de estabilización actual de la planta.

Si es posible determinar que se puede aplicar la estabilización del residuo con el tamaño de partícula de mayor magnitud, entonces se logrará un ahorro importante de recursos y tiempo.

Con la proporción agua:sólido 1:1 y la cantidad estequiométrica de reactivos y utilizando el tamaño de partícula <2 000  $\mu\text{m}$  se procedió a verificar la cantidad de Cr(VI) que queda remanente en el residuo. Adicionalmente se realizó la reacción con la misma cantidad de agua y aumentando el área superficial hasta el tamaño de partícula de 149  $\mu\text{m}$  que se utiliza en el proceso de la empresa. El objetivo del experimento fue medir el Cr(VI) que pudo haber quedado atrapado en la matriz después de la reacción y observar si existe alguna diferencia apreciable en el Cr(VI) remanente después de utilizar ambos tamaños. Los resultados de la tabla 18 muestran la concentración en la muestra después de secar el material y realizar una digestión alcalina del Cr(VI).

**Tabla 18. Concentración final de Cr(VI) remanente para dos diferentes tamaños de partícula después de la reacción.**

Tamaño de Partícula	Cr(VI) mg/kg	Cr(VI) no reducido %
<2 000 $\mu\text{m}$	1 312.19	9.86
<149 $\mu\text{m}$	509.44	3.8

La diferencia entre concentraciones se debe a que la reducción del tamaño de partícula aumenta el área de contacto con el medio acuoso y por tanto la cantidad de Cr(VI) que queda en disolución y que puede interactuar con el Fe(II), por lo tanto la cantidad de Cr(VI) que se reduce fue mayor en la muestra con partícula de menor tamaño, quedando una cantidad menor de esta especie atrapada en la matriz sólida.

Se concluye que el tamaño de partícula  $<149 \mu\text{m}$  es más adecuado para realizar la reducción que el tamaño  $<2\ 000 \mu\text{m}$  y por lo tanto es necesario moler el residuo para poder obtener una superficie más reactiva. No es factible realizar la estabilización del residuo sin antes realizar el proceso de molienda. Y aún con el mínimo tamaño de partícula la reducción del Cr(VI) no se realiza por completo, por lo que es necesario estimar un exceso de reactivos.

### **Efecto del exceso de $\text{FeSO}_4$ sobre la reducción de Cr(VI)**

En muchas ocasiones es necesario agregar un exceso de reactivos para que una reacción se complete. En el caso del residuo es necesario agregar un exceso de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para asegurarse de que el Cr(VI) que continúa atrapado en la matriz sólida se reduzca en cuanto se libere de la matriz. Debe considerarse que si el Cr(VI) no se libera de la matriz sólida, entonces no se reducirá. La adición de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se dosificó para observar el comportamiento que tiene la concentración de Cr(VI) durante la reacción. Este experimento sirvió como patrón para indicar en qué cantidad debía añadirse el exceso de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  al realizar el escalamiento del proceso a un reactor de laboratorio.

El proceso que la empresa realiza actualmente no contempla el uso de un exceso de  $\text{FeSO}_4$ , sino un proceso de recirculación en el cual, una vez terminado el proceso de reducción en el reactor, se comprueba la presencia de Cr(VI) remanente en el residuo. Si el residuo aún contiene Cr(VI), entonces es reintegrado al proceso de reducción, en el que se adiciona el  $\text{FeSO}_4$  necesario para este efecto. En esta variante del proceso se propone que la adición de un

exceso de reactivos puede eliminar la necesidad de aplicar una recirculación del residuo.

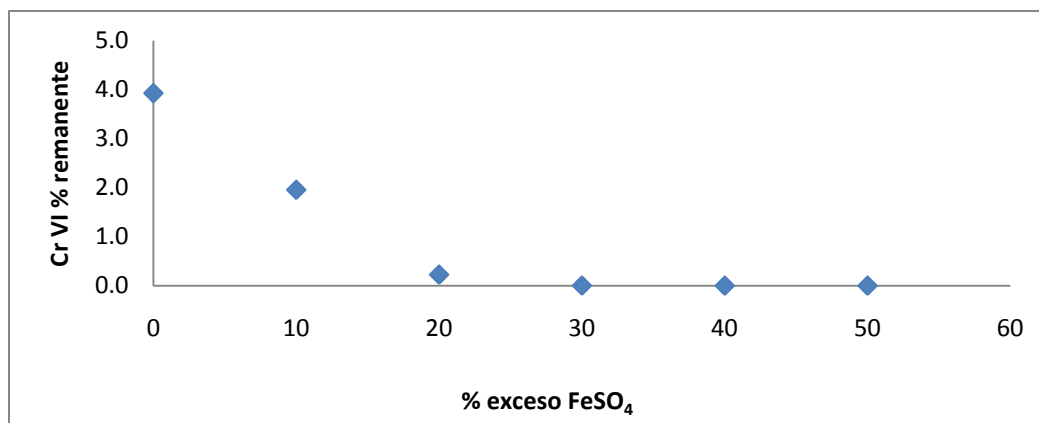
En este experimento se aplicaron excesos de  $\text{FeSO}_4$  de 0, 20, 30, 40 y 50 %. El tamaño de partícula fue  $<149 \mu\text{m}$ , que corresponde al tamaño que dio mejores resultados en el experimento anterior. Se cuantificó Cr(VI) en el sistema reactivo por polarografía. Los resultados se muestran en la tabla 19. Se observa que la cantidad de Cr(VI) residual al utilizar el exceso de 0 % es de 480.23 mg/kg y que usar un exceso de por lo menos del 30% de  $\text{FeSO}_4$  asegura una concentración por debajo del límite de detección.

**Tabla 19. Concentración final de Cr(VI) disuelto que queda sin reducir al añadir un porcentaje de la cantidad estequiométrica de  $\text{FeSO}_4$  calculada.**

% exceso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Cr(VI) (mg/kg)	Cr (VI) % no reducido
0	480.23	3.60
10	264.32	1.98
20	29.9	0.22
30	<L.D.	<L.D.
40	<L.D.	<L.D.
50	<L.D.	<L.D.

El perfil de disminución de la concentración de Cr(VI) respecto al exceso de reactivos se muestra en la figura 31. La adición de un exceso de  $\text{FeSO}_4$  mejora la eficiencia del proceso. El exceso de  $\text{FeSO}_4$  mínimo para reducir por completo el Cr(VI) liberado por la matriz sólida con tamaño de partícula  $<149 \mu\text{m}$  y con una adición de la cantidad calculada de ácido sulfúrico es de 30 %. No se realizó una experimentación similar con un tamaño de partícula  $<2000 \mu\text{m}$  puesto que al añadir un exceso de  $\text{FeSO}_4$  de 50 % quedó una concentración de Cr(VI) remanente de 376 mg/kg, es decir que queda sin reducir el 2.82 % del Cr(VI)

inicial. Lo cual significa que no tiene caso intentar la reducción con excesos menores.



**Figura 31. Concentración de Cr(VI) después de realizar la reacción de reducción de Cr(VI) utilizando distintos excesos de FeSO<sub>4</sub>, el tamaño de partícula del residuo es inferior a 149  $\mu$ m.**

#### **b) Pruebas de estabilización de Cr(VI) a nivel reactor de laboratorio**

Una vez optimizados los parámetros del proceso de estabilización se procedió a escalarlo a nivel reactor de laboratorio. Durante estas pruebas, además de realizar el escalamiento, se realizó la optimización de la adición de ácido sulfúrico al medio reactivo. La elaboración de estas pruebas se llevó a cabo en dos partes. En la primera se adicionó el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un ritmo que equivale a 2 L/min-ton, que en el caso del reactor de laboratorio equivale a 1 mL/min, hasta llevar al sistema al pH que se deseaba para iniciar la reacción. Se seleccionó el ritmo de adición de 1 mL/min a nivel reactor ya que a este ritmo no se observa un aumento en el volumen en el sistema reactivo contenido en el reactor provocado por la formación de CO<sub>2</sub> en la reacción de neutralización de los carbonatos. En la segunda parte se realizó el mismo experimento pero añadiendo en una sola dosis el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> necesario para llevar al reactor a las condiciones de pH requeridas.



El control del pH es importante porque el proceso funciona del siguiente modo: al agregar el ácido sulfúrico se genera el medio ácido que es necesario para que la reducción de Cr(VI) se realice y al mismo tiempo se realiza una reacción ácido-base con las sustancias alcalinas presentes en el residuo. Esta reacción provoca que el pH del sistema se eleve paulatinamente, pues las sustancias alcalinas presentes en la muestra se encuentran en forma de conglomerados que se destruyen poco a poco por efecto de la presencia del ácido sulfúrico. El incremento de pH provocará que el Cr(III) que se formó durante la reducción de Cr(VI) precipite. Cuando la reacción ácido base concluye el pH del sistema se mantiene constante y en el mejor de los casos el valor del pH será cercano a las condiciones de neutralidad.

#### **Adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un ritmo de 1 mL/min**

Los parámetros utilizados en estas pruebas fueron los que se presentan en la tabla 20:

***Tabla 20. Parámetros empleados en las pruebas a nivel reactor laboratorio.***

<b>Parámetro</b>	<b>Especificaciones</b>
Proporción agua:sólido	1:1
Tamaño de partícula	<149 µm
Exceso de reactivos	30 %
Agitación	Con propela de acero
Diámetro de la propela	6 cm
Diámetro del reactor	11.5 cm
Altura del reactor	25 cm
Masa de residuo	500 g
Ritmo de adición de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 mL/min

Se realizaron dos experimentos donde se monitoreó tiempo, temperatura, pH, potencial redox (E) y concentración de Cr(VI) en el medio reactivo. En el

primer experimento se adicionó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta obtener un valor de pH = 2 y en el segundo se llevó a un valor de 3 para verificar el efecto de la acidez sobre el resultado de la reducción, pues Jagupilla et al, 2009, indican que una disminución en el pH tiene influencia positiva sobre la reacción. Para seleccionar estos valores de pH se tomó en cuenta que Wilson & Clarke, 1994, señalan que el pH adecuado para llevar a cabo la reacción de la manera más eficiente posible es por debajo de 3, y al mismo tiempo la NOM-052-SEMARNAT-2005 señala que un residuo con un pH inferior a 2 se considera como corrosivo. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 21 y 22.

Originalmente se calculó que era necesario añadir 64.64 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98 % v/v para neutralizar los materiales alcalinos presentes en el medio. Al dosificar el ácido sulfúrico se encontró que para llegar a un pH de 2 sólo fue necesario añadir 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es decir, el 76 % de la cantidad de ácido calculado, y que para llegar a un pH = 3 sólo era necesario agregar 32 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es decir, el 49.50 % del ácido calculado.

**Tabla 21. Evolución de las variables monitoreadas a nivel reactor durante la reacción con FeSO<sub>4</sub> a un pH inicial de 2. El tiempo cero corresponde al momento en que se llegó al pH deseado.**

Tiempo	Tiempo	FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	E	pH	Cr(VI)	T
h	min	%	mL	mV		mg/L	°C
-	-	0	0	98	9.93	10 868.87	21
0.00	0	0	50	649	2.18	13 116.11	54
0.50	30	20		676	2.61	7 262.87	50
1.00	60	40		667	2.84	6 036.06	45
1.50	90	60		661	2.87	3 498.85	35
2.00	120	80		656	2.88	3 893.05	26
2.50	150	100		644	2.88	1 327.03	24
3.00	180	110		523	2.91	605.48	24
3.50	210	120		457	2.93	108.87	24
4.00	240	130		387	2.97	0.00	24
72.00	4 320	-		14	3.56		

**Tabla 22. Evolución de las variables monitoreadas a nivel reactor durante la reacción con  $\text{FeSO}_4$  a un pH inicial de 3. El tiempo cero corresponde al momento en que se llegó al pH deseado.**

Tiempo	Tiempo	$\text{FeSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	pH	pE	Cr(VI)	T
h	min	%	mL		mV	mg/L	°C
-	-	0	0	9.56	98.00	10 401.99	19
0.0	0	0	32	3.01	359.00	11 874.24	34
0.7	40	20	-	3.38	326.50	7 965.60	28
1.2	70	60	-	3.63	247.00	2 570.06	23
1.7	100	80	-	3.69	240.50	1 071.50	23
2.2	130	100	-	3.78	233.00	433.22	22
2.7	160	110	-	3.81	197.50	286.87	22
3.2	190	120	-	3.84	178.00	52.04	22
3.7	220	130	-	3.88	131.00	0.00	22
4.7	280	-	-	3.96	109.00	-	-
72.0	4 320	-	-	4.44	-45.00	-	-

La explicación a esta diferencia está asociada a una cinética lenta de neutralización, la cual provoca que después de detener la adición de ácido, el pH del sistema comience a elevarse. Puesto que las sustancias alcalinas que no se neutralizaron inmediatamente con la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comienzan a liberarse de la matriz sólida para luego reaccionar con el medio ácido. El incremento de pH se detiene cuando las sustancias alcalinas terminan de reaccionar con el ácido. Este comportamiento resulta propicio para el proceso de remediación porque al elevarse el pH, el Cr(III), que se formó durante la reacción de reducción de Cr(VI) se precipita y queda inmovilizado.

El potencial redox presentó un aumento después de añadir el ácido sulfúrico, pues como se explicó en los antecedentes, el Cr(VI) se convierte en un oxidante fuerte al encontrarse en medio ácido. Después de añadir el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  el potencial del sistema disminuyó. Esto sucedió porque en el momento en que se comienza a añadir sulfato ferroso la concentración de Cr(VI) se vio abatida, lo cual ocasionó que el potencial redox disminuyera. Después de terminar las adiciones de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  el potencial redox continuó bajando durante el tiempo en que fue monitoreado.

Fue de especial importancia el control del ritmo al que se adicionó el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la fase de acidificación del medio, ya que el residuo genera una gran cantidad de espuma (por desprendimiento de  $\text{CO}_2$ ) y en el actual proceso uno de los problemas principales que se presentan es el derrame de reactivos del reactor, el cual la empresa trata de evitar mediante el uso de un antiespumante y el control de la velocidad de adición de ácido. En este experimento el problema de la formación de espuma se solucionó agregando el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a un ritmo de 1 mL/minuto. No se logró inhibir la formación de espuma por completo, pues conforme se agregaba el ácido al reactor, el sistema se volvía espumoso. Después de terminar la adición, el volumen de la espuma comenzó a disminuir hasta que con 30 minutos y agitación constante, desapareció.

Aunque este ritmo de adición presenta la ventaja de generar una baja cantidad de espuma, también presenta el inconveniente de que aumenta el tiempo necesario para lograr llegar al pH deseado y al mismo tiempo inhibe el aumento de temperatura que se lograría si se agrega todo el ácido en una sola dosis. Dicho aumento de temperatura podría permitir una mayor disolución de Cr(VI) en el medio reactivo y por lo tanto favorecería la reacción de reducción.

Una observación cualitativa destacable es que la viscosidad del sistema también cambió durante este lapso de tiempo. Al momento de terminar la adición de ácido, el sistema tenía una consistencia muy espesa, se atribuye este comportamiento a las burbujas de  $\text{CO}_2$  que se formaron durante la adición del ácido. Conforme el tiempo avanzó la viscosidad se redujo apreciablemente.

Después de llegar al pH deseado se inició la reacción con  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . La adición de este reactivo se detuvo al llegar al 30 % de exceso, dato de la optimización del exceso de Fe(II) tanto a pH 2 como a pH 3. Para poder realizar el seguimiento por polarografía del Cr(VI) remanente, cada media hora se añadió una porción de 20 % del total de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  al sistema. Se inició la cuantificación de Cr(VI) 10 minutos después de añadida la dosis para permitir la homogeneización del sistema y que la reacción de reducción concluya, pues

aunque Eary et al, 1989, indican que la reacción de reducción del Cr(VI) con Fe(II) se realiza en sólo unos instantes, es conveniente dar tiempo para que el contenido del reactor se homogenice antes de realizar la medición de Cr(VI). La cinética para esta reacción a un pH entre 4 y 7 está descrita por la expresión  $-d[\text{Cr(VI)}]/dt = k_{\text{obs}}(\text{pH})[\text{Fe(II)}][\text{Cr(VI)}]$ , donde  $k_{\text{obs}} = (0.34 \pm 0.47) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} + (3.29 \pm 0.66) \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{OH}^-] + (4.82 \pm 1.53) \times 10^{16} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1} [\text{OH}^-]^2$  (Buerge & Hug, 1997).

Al terminar la reacción se continuó monitoreando el pH. Después de 72 horas el sistema que se llevó a un pH de 2 llegó hasta un valor de pH de 3.66 y el que se llevó a un pH = 3 alcanzó un pH de 4.4. Se detuvo la medición de pH después de este tiempo y se verificó la cantidad de Cr(VI) contenida en el residuo tratado.

Aunque la ventaja teórica de llevar el residuo a valores de pH por debajo de 3 es que la reacción se realiza con mayor eficiencia, la desventaja práctica radica en que, aunque se logre reducir por completo el Cr(VI) contenido en el residuo, el pH del sistema se mantiene con un valor ácido, cercano a 3, después de la reacción. Puesto que la cinética de neutralización de los materiales contenidos en el residuo resulta ser muy lenta, es posible que el Cr(III) que contiene el residuo no precipite y pueda escapar por acción de la precipitación pluvial hacia suelos y agua. Por lo tanto resultaría necesario agregar un agente alcalino (cal) para llevar el residuo a condiciones de neutralidad e inmovilizar el Cr(III).

### **Verificación de la reducción de Cr(VI)**

Después de realizar el proceso de tratamiento, es indispensable verificar la cantidad de Cr(VI) que no se redujo durante la prueba de estabilización, ya que es posible que aún exista Cr(VI) retenido en la matriz sólida, si esta concentración se encuentra por encima de los límites permisibles por la normatividad mexicana el residuo todavía se considera como peligroso y representa un riesgo para el ambiente y la salud. Por esta razón se secó el residuo tratado en las pruebas del reactor de laboratorio y se le realizó un procedimiento de digestión alcalina de

acuerdo con el método EPA 3060A para verificar la cantidad de Cr(VI) total que aún permanece sin reducirse dentro de la matriz sólida. Se cuantificó la concentración de Cr(VI) por polarografía debido a que por espectrofotometría UV-visible podrían existir interferencias debido a la presencia del Fe(II) contenido en la muestra.

La concentración de Cr(VI) en la extracción alcalina del experimento con pH inicial = 2 estuvo por debajo del límite de detección. Mientras que para pH inicial = 3 la concentración de la extracción alcalina fue de 128.64 mg/kg.

Como ya se ha explicado la NOM-052-SEMARNAT-2005 establece que para evaluar la peligrosidad de un residuo contaminado con Cr(VI) se debe realizar un procedimiento PECT. Si la concentración de Cr(VI) en el extracto líquido de la prueba PECT es superior a 5 mg/L, el residuo se considera peligroso. También indica que si no se encuentra la sustancia considerada como peligrosa por medio de un análisis fisicoquímico no es necesario realizar el procedimiento PECT. Por lo tanto sólo se realizó este procedimiento con la prueba que se llevó a pH inicial = 3.

Después de realizar la extracción PECT se detectó una concentración promedio de 1.415 mg/L, esta concentración está por debajo del máximo permitido por la *NOM-052-SEMARNAT-2005*, por lo tanto no se le puede considerar un residuo tóxico. Sin embargo, aún existe una cantidad mayor de Cr(VI) retenido en el residuo como lo demostró la digestión alcalina, y eventualmente podría liberarse. En caso de que se pudiera liberar todo el Cr(VI) que se detectó en la extracción alcalina, la concentración en el extracto PECT hubiera sido de 6.53 mg/L y hubiera estado por encima del límite permitido por la normatividad mexicana. Por esta razón no se considera que la reducción se haya llevado a cabo de un modo satisfactorio.

En conclusión, fue posible reducir la totalidad del Cr(VI) en el residuo que se llevó hasta un pH=2. Sin embargo, a pH 3 no se redujo todo el Cr(VI) contenido en la matriz, aunque se logró reducir su concentración, lo que llevó a que usando

la prueba del extracto PECT no se le considera peligroso por su toxicidad al ambiente, pero no se puede asegurar que no represente un riesgo ambiental a futuro.

Por lo tanto se concluye que para realizar el proceso de estabilización, con un ritmo de adición de ácido de 1 mL/min para una masa de residuo de 500 g (lo cual equivale a 2 L/min·ton de residuo), es necesario acidificar el medio de reacción hasta alcanzar un pH = 2, puesto que con un pH = 3 la reducción no se logra por completo.

### **Adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en una sola dosis (pH 3)**

Con los experimentos anteriores a nivel reactor surgió la hipótesis de que tal vez el calor generado durante la adición de ácido sulfúrico facilite la liberación del Cr(VI) de la matriz sólida por un efecto conjunto de aumento de solubilidad y destrucción de la matriz sólida por efecto de la temperatura. Por esta razón se decidió realizar un nuevo experimento en el reactor llevando el residuo a pH = 3 del mismo modo que en el experimento anterior, pero con la variante de que se añadió el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en una sola adición e inmediatamente después se adicionó la cantidad total de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

En efecto, se verificó por polarografía que inmediatamente después de adicionar el FeSO<sub>4</sub> la concentración de Cr(VI) estaba por debajo del límite de detección. La tabla 23 muestra el comportamiento del sistema durante este experimento.

**Tabla 23. Evolución de las variables monitoreadas a nivel reactor durante la reacción con  $\text{FeSO}_4$  a un pH inicial de 3 con una sola adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El tiempo cero corresponde al momento en que se llegó al pH deseado.**

Tiempo	Tiempo	$\text{FeSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	pH	E	Cr(VI)	T
h	min	%	mL		mV	mg/L	°C
-	-	0	0	9.68	112.50	12 494.56	20
0	0	130	32	3.00	338.00	<L.D.	63
0.5	30	-	-	3.40	289.50	-	41
1	60	-	-	3.72	256.00	-	-
24	1 440	-	-	4.04	178.50	-	-
48	2 880	-	-	4.22	148.00	-	-
72	4 320	-	-	4.40	91.50	-	-

El comportamiento de las variables pH y potencial redox es muy similar al de los casos anteriores, nuevamente el pH aumenta y el potencial redox se reduce paulatinamente. Como ya se había confirmado con anterioridad al agregar el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  con un exceso del 30 % se obtiene una concentración de Cr(VI) por debajo del límite de detección.

En este caso se presentó una cantidad considerable de espuma, la cual casi provoca el derrame de los reactivos. Sin embargo, la efervescencia desapareció después de 30 minutos, al igual que en los casos anteriores. La temperatura llegó a los 63 °C, aumentó 13 grados más que en el caso en que se dosificó la adición de ácido hasta pH = 2. Aunque con la agitación la consistencia del sistema era poco viscosa, después de detener la agitación el sistema comenzó a espesarse, situación que no ocurrió en el caso en que se tuvo un ritmo de adición de ácido de 1 mL/min.

### **Verificación de la reducción de Cr(VI)**

Al realizar el procedimiento de extracción alcalina a la muestra de residuo que se sometió al procedimiento de reducción en el que se añadió el ácido en una sola dosis y de su duplicado, se determinó por polarografía que la concentración



de Cr(VI) en el residuo estaba por debajo del límite de detección, por este motivo no se realizó el procedimiento de extracción PECT de la muestra.

En este caso sí se logró reducir por completo el Cr(VI) contenido en la matriz, el resultado es mejor que al llevar el sistema el mismo pH con un ritmo de adición de ácido de 1 mL/min.

Según indican los resultados, el incremento de temperatura ocasionado por la adición del ácido en una sola dosis favorece la disolución del Cr(VI) en el medio reactivo, por lo cual, aunque se generan problemas de espuma, es conveniente utilizar este modo de adición del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En vista de esto se sugiere que los lotes de residuos a los que se les de tratamiento tengan un menor volumen, pues de este modo el derrame de reactivos será menos probable, por supuesto se debe considerar que existe el inconveniente de que generar más lotes aumentará el tiempo de tratamiento del residuo.

En conclusión, el proceso propuesto para darle tratamiento al residuo confinado es: moler el residuo a 149 µm, colocar en el reactor, agregar una proporción de agua:residuo de 1:1, someter a agitación constante durante 10 minutos para homogeneizar el sistema, agregar el ácido sulfúrico necesario para llevar el residuo a un pH = 3 en una sola adición, agregar inmediatamente el FeSO<sub>4</sub> calculado para que la reacción se realice con un exceso de 30 %, mantener la agitación durante 30 minutos más para permitir que la espuma desaparezca y el sistema tome una consistencia poco espesa, posteriormente detener la agitación y disponer del residuo. Se sugiere que el nivel al que lleguen los lotes de residuo dentro del reactor sea aproximadamente la tercera parte de la altura del reactor pues a ese nivel no se producen derrames de reactivos por causa de la espuma generada.

## 4 CONCLUSIONES

Al caracterizar a los residuos confinados en el sitio se determinó que el residuo confinado tiene una composición heterogénea, la cual es atribuida a que cada lote de residuo pasó por un control deficiente de proceso.

No se observa un gradiente de concentración que indique que el Cr(VI) haya podido infiltrarse fuera del sitio de confinamiento.

La extracción alcalina realizada a los suelos aledaños no muestra presencia de Cr(VI). Por lo que se concluye que no existe afectación del residuo en los suelos aledaños al confinamiento.

Se presentan valores de conductividad eléctrica que indican la presencia de diferentes especies químicas presentes en la zona, sin embargo, estos valores son atribuidos a la actividad agrícola, riego de cultivos con aguas residuales y uso de fertilizantes.

En cuanto a la contaminación en el acuífero tampoco se encontró contaminación por Cr(VI) provocada por el residuo enterrado en el sitio de confinamiento. Los pozos inmediatamente contiguos al sitio de confinamiento no presentan Cr(VI). Al igual que en el caso de suelos, en las aguas subterráneas se encontraron valores de conductividad que indican la contaminación por otras especies químicas y son atribuidos a la actividad agrícola y al riego con aguas residuales.

Sin embargo, se encontró contaminación por Cr(VI) en los pozos localizados hacia el noreste del confinamiento, la cual ha sido explicada por la presencia de otros depósitos de cromatos localizados en esa dirección (Armienta et al, 1993). Su influencia no ha afectado aún al agua de los pozos localizados bajo el sitio de confinamiento debido a las características propias de los acuíferos de la región.

De acuerdo con la normatividad mexicana, la ubicación del sitio de confinamiento no es adecuada para este tipo de uso de suelo, por lo que es necesario desmantelar el sitio.

La extracción PECT del residuo indica un contenido de 620 mg/L de Cr(VI). Esta concentración es superior a la que se establece en la *NOM-052-SEMARNAT-2005* como límite máximo, que es de 5 mg/L de Cr(VI). Por lo tanto el residuo del sitio de confinamiento es considerado peligroso y debe establecerse un plan de control del residuo.

En cuanto a la optimización de las variables involucradas en el proceso de reducción de Cr(VI), se determinó utilizar una proporción de agua:sólido 1:1, pues disminuye el gasto de agua utilizada en el proceso.

Con respecto al tamaño de partícula se determinó que el residuo debe molerse a 149  $\mu\text{m}$  para obtener una superficie más reactiva.

El exceso de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  que es necesario para que la totalidad del Cr(VI) se reduzca es de 30 %.

Al escalar el proceso de estabilización a reactor de laboratorio se concluyó que a pesar de que al realizar una sola adición de ácido se genera una gran cantidad de espuma, se determinó que este experimento es el que dio mejores resultados, pues utiliza una cantidad de recursos y tiempo menores, además de que el pH no se reduce tanto como en el caso en que se llega a pH 2 con una adición gradual de ácido. Sin embargo debe considerarse que para utilizar esta vía de reducción los lotes de residuo tratado deben tener un volumen que no permita el derrame de reactivos durante la fase de acidificación por la acción de la espuma generada.

El proceso propuesto para darle tratamiento al residuo confinado implica remover el residuo del sitio para transportarlo a la planta de tratamiento, donde el procedimiento a seguir será: moler el residuo a 149  $\mu\text{m}$ , colocar en el reactor, agregar una proporción de agua:residuo de 1:1, someter a agitación constante

durante 10 minutos para homogeneizar el sistema, agregar el ácido sulfúrico necesario para llevar el residuo a un  $\text{pH} = 3$  en una sola adición, agregar inmediatamente el  $\text{FeSO}_4$  calculado para que la reacción se realice con un exceso de 30 %, mantener la agitación durante 30 minutos más para permitir que la espuma desaparezca y el sistema tome una consistencia poco espesa, posteriormente detener la agitación y disponer del residuo. El problema del derrame de reactivos por efecto de la espuma puede controlarse si se reduce la masa de los lotes de residuos.

## BIBLIOGRAFÍA

Álvarez, X. (7 de Septiembre de 2003). Se Extingue la Industria de la Curtiduría en León. *El Universal* , pag. [http://www2.eluniversal.com.mx/pls/impreso/noticia.html?id\\_nota=50609&tabla=estados](http://www2.eluniversal.com.mx/pls/impreso/noticia.html?id_nota=50609&tabla=estados).

Apte, A., Tare, V., & Bose, P. (2006). Extent of Cr(III) Oxidation Under Various Conditions Pertaining to Natural Environment. *Journal of Hazardous Materials* , B128, 164-174.

Armienta, M. A., Rodríguez, R. Queré, A., Juárez, F., Ceniceros, N., Aguayo, A. (1993). Groundwater Pollution with Chromium in León Valley, Mexico. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 54, 6.

Armienta, M. A. & Robles Camacho, J. (1999). Natural Chromium Contamination of Groundwater at León Valley, México. *Journal of Geochemical Exploration*, 167-181.

Armienta, M. A., Rodríguez, R., Ceniceros, N., Juárez, F. & Cruz, O. (1996). Distribution, Origin and Fate of Chromium in Soils in Guanajuato, Mexico. *Environmental Pollution*, 91 (3), 391-397.

Banerjee, D. & Nesbitt, H. W. (1999). Oxidation of aqueous Cr(III) at birnesite surfaces: Constrains on Reaction Mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1671-1687.

Bosnic, M., Buljan, J. & Daniels, R. P. (2000). *Pollulants in Tannery Effluents, Definitions and Environmental Effect*. United Nations Industrial Development Organization. UNIDO.

Buerge, I. J. & Hug, S. J. (1997). Kinetics and pH Dependence of Chromium(VI) Reduction by Iron(II). *Environmental Science & Technology* , 5 (31), 1426–1432.

Chang, R. (2010). *Química* (10a ed). McGraw Hill.

Cheng, C. H.-D. (1994). Chromium leaching behavior in Soil derived from Chromite Ore processing Waste. *The Science of the Total Environment*, 154, 71-86.

Cortinas de Nava, C. (2002). Definición y Clasificación de Residuos Peligrosos. En C. Cortinas de Nava, *Gestion de Residuos Peligrosos* (1 ed), 90-91. UNAM.

Eary, L. E. (1989). Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Ions Derived from Hematite and Biotite at 25 °C. *American Journal of Science* , 289, February, 180-213.

García Gómez, A. (1999). *Desarrollo de un Proceso para Estabilizar un Residuo Industrial Rico en Cromo Hexavalente*, Tesis de Licenciatura, UNAM.

Gaulhofer, J. & Bianchi, V. (1991). Chromium Metals and their Compounds in the Environment. En Whenheimer. VCH.

González, P. (2000). *Geografía Local del Estado de Guanajuato*. Ediciones Nuestra Cultura.

Graham, M. C., Farmer, J. G., Anderson, P. & Paterson, E. (2006). Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium. *Science of Total Environment*, 360, 32-44.

Gu, F. & Willis, B. A. (1988). Chromite-Mineralogy and Processing. *Minerals Engineering* , 1 (3), 235-240.

Gutiérrez, Santos Jallath, Romero & Rosas Gómez, 2006, Evaluación geoquímica del suelo, subsuelo y acuífero en las zonas de almacenamiento de residuos de QCM SA de CV, Grupo de Biogeoquímica Ambiental Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, 21.

Harris, D. C. (2007). *Análisis Químico Cuantitativo* (3ª ed). Reverté.

He, Y. T. & Traina, S. (2005). Cr(VI) Reduction and Immobilization by Magnetite Under Alkaline pH Conditions: The Role of Passivation. *Environmental Science and Technology*, 39 (12), 4499-4504.

Housecroft, C. & Sharpe, A. (2006). *Química Inorgánica* (2a ed). Pearson/Prentice Hall.

INE-SEMARNAP (1999). Manual de procedimientos para el manejo adecuado de los residuos de la curtiduría. INE

INEGI. (2002). *Cuaderno Estadístico Municipal de León Guanajuato*. INEGI.

Jagupilla, S. C., Moon, D. H., Wanze, M. & Kim, G. M. (2009). Effects of Particle Size and Acid Addition on the Remediation of Chromite Ore Processing Residue using Ferrous Sulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 121-128.

Katz, A. S. (1994). Environmental Fate of Chromium Compounds. En *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium* (43-63). VCH.

Kotas, J. & Stasicka, Z. (2000). Chromium Occurrence in the Environment and Methods of its Speciation. *Environmental Pollution*, 107, 263-289.

Langard, S. (1989). Basic Mechanisms of the Carcinogenic Action of Chromium: Animal and Human Data. *Technological and Environmental Chemistry*, 24, 1-7.

Mateos Nava, A. (2003). *Compendio de Etimologías Grecolatinas* (43 ed.), Esfinge.

Nieboer, E. & Jusys, A. (1988). Biologic Chemistry of Chromium. En J. O. Nriagu, *Chromium in the Natural and Human Environments* (23). John Wiley & Sons.

Palmer, C. D. (1991). Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites. *Environmental Health Perspectives*, 92, 25-40.

Panichev, N., Masaba, W., Ngobei, P., Mandiwana, K. & Panicheva, S. (2007). The Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in the Environment by Atmospheric Oxygen during Bush Fires. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 937-941.

Pflaum, R. T. (1956). The Chromium-Diphenylcarbazide Reaction. *Journal of American Chemical Society*, 78, 4862-4866.

sanfrancisco.gob.mx. (2006). *sanfrancisco.gob.mx*. Recuperado el 5 de Mayo de 2010, de sanfrancisco.gob.mx: [http://www.sanfrancisco.gob.mx/index.php?option=com\\_content&view=article&id=19&Itemid=27](http://www.sanfrancisco.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=19&Itemid=27)

Sedlak, D. L. & Chan, P. G. (1997). Reduction of Hexavalent Chromium by Ferrous Iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (2), 2185-2192.

Shupack, S. I. (1991). The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems. *Environmental Health Perspectives*, 92, 7-11.

Sparks, D. (2003). *Environmental Soil Chemistry* (2 ed.). Academic Press.

Stepniowska, Z., Bucior, K. & Bennicelli, R. P. (2004). The Effect of MnO<sub>2</sub> on sorption and oxidation of Cr(III) by soils. *Geoderma*, 122, 291-296.

U S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. (2008). *DRAFT TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CHROMIUM*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service.

Vargas, F. (1939). *El Estado de Guanajuato*.

Walton, B. T. (1988). *Environmental Inorganic Chemistry, Properties, Processes and Estimation Methods*. Pergamon Press.

Weng, C. H.-D. (1994). Chromium leaching behavior in Soil derived from Chromite Ore processing Waste. *The Science of the Total Environment*, 154, 71-86.

Willems, G. J., Blaton, N. M., Peeters, O. M. & Ranter, C. J. (1977). The Interaction of Chromium(VI), Chromium(III) and Chromium(II) with Diphenylcarbazide, Diphenylcarbazone and Diphenylcarbadiazone, *Analytica Chimica Acta*, 88, 345-352

Wilson, D. J. & Clarke, A. N. (1994). *Hazardous Waste Soil Remediation, Theory and Application of Innovative Technologies*. Marcel Dekker Inc.

www.leongto.com.mx. (2007). *LeonGTO*. Obtenido de [http://www.leongto.com.mx/secciones/historia/historia\\_geografiafisica.htm](http://www.leongto.com.mx/secciones/historia/historia_geografiafisica.htm)

Xiong, H. F., Zhai, L. M., Tan, W. F. & Zhao, W. (2006). The Controlling Effect of pH on Oxidation of Cr(III) by Manganese Oxide Minerals. *Journal of Colloids and Interface Science*, 298, 258-266.

Yacamán, J. M., & Reyes Gasga, J. (1995). *Microscopía Electrónica, Una visión del Microcosmos*. Fondo de Cultura Económica.

Zapiáin, M. (30 de Marzo de 2010). Industria de la curtiduría logra exportaciones por \$303 millones. *MILENIO*, pág. <http://www.milenio.com/node/412459>.



## A1. APÉNDICE ANALÍTICO

### Lista de material y Equipo

- GPS marca Garmin modelo map60
- Nucleador (auger) sin marca
- Pica de acero inoxidable marca Eastwing
- Palas de plástico
- Bolsas de polietileno de alta densidad
- Etiquetas
- Plumones
- Flexómetro
- Muestreador “bailer”
- Frascos de plástico
- Horno de secado J. M. Ortiz
- Tamiz de prueba marca MONT INOX de acero inoxidable malla 10 (2 000  $\mu\text{m}$ )
- Tamiz de prueba marca MONT INOX de acero inoxidable malla 100 (149  $\mu\text{m}$ )
- Balanza analítica Sartorius 1416MP8
- Balanza semi-microanalítica Sartorius R200D
- Equipo portátil de FRX marca Thermo Niton XRF3
- Espátula de acero
- Agitador orbital Lumistell
- pHmetro BECKMAN, modelo 720 pH-meter, con electrodos:
  - Pinnacle “3 en 1” combo W/R
  - Pinnacle Redox Platinum Comb
- Conductímetro Corning 441 con electrodo Corning “Laboratory Conductivity Probe”.
- Parrilla de agitación

- Barra de agitación magnética
- Buretas de 50 mL
- Heating Block LABCONCO con vasos digestores
- Charolas de plástico
- Círculos de papel filtro Whatman No. 42.
- Matraces volumétricos de 10, 25, 50 y 100 mL
- Probeta de 100 mL
- Microscopio electrónico de barrido Hitachi TM100
- Espectrofotómetro UV-visible marca Cary, modelo 3E
- Micropipeta 10-100  $\mu$ L
- Micropipeta 100-1 000  $\mu$ L
- Micropipeta 1-10 mL
- Polarógrafo Metrohm, con stand modelo 693 VA y procesador 694 VA.
- Molino de bolas de zirconio
- Horno de microondas MARS CEM con carrusel y vasijas de Teflón.
- Frascos de plástico
- Equipo portátil de FRX marca Thermo Niton XRF3
- Microscopio electrónico de barrido Hitachi TM100
- Reactor batch de vidrio Provitec con capacidad para 2 L
- Una propela de acero inoxidable
- Motor Heidolph para la propela.

## Curva de calibración para medición de Cr(VI) por espectrofotometría UV-visible

Tabla A1. Datos de calibración de Cr(VI) para espectrofotómetro UV-visible

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0	0.0088
0.1	0.0746
0.3	0.2087
0.5	0.3677
0.7	0.5019
0.9	0.6628
1	0.7154

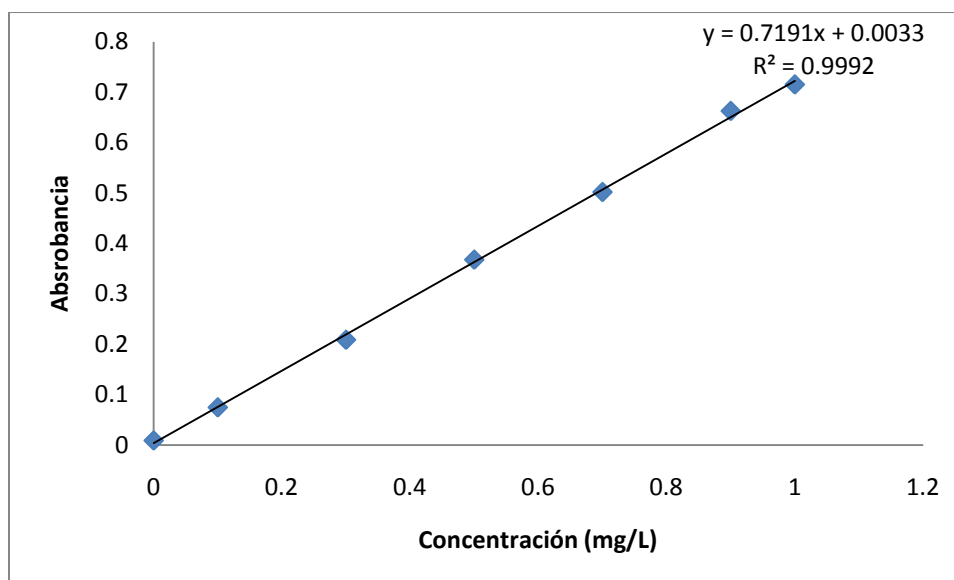


Figura A1. Curva de calibración de Cr(VI) para espectrofotómetro UV-visible

Verificación del punto medio de la curva

Concentración: 0.5 mg/L, absorbancia: 0.3620, DPR: 1.56

**Límite de detección para medición de Cr(VI) por espectrofotometría UV-visible**

**Tabla A2. Valores de absorbancia de blancos en espectroscopía UV-visible para medición de Cr(VI).**

<b>Absorbancia de blancos</b>
0.0054
0.0050
0.0003
0.0150
0.0049
0.0076
0.0088
0.0158
0.0192
0.0005

**Media de la absorbancia de los blancos: 0.0083**

**Desviación estándar: 0.0065**

**Límite de detección: 0.0300 mg/L**

**Límite de cuantificación: 0.1108 mg/L**

## Curva de calibración para medición de Cr(VI) por polarografía

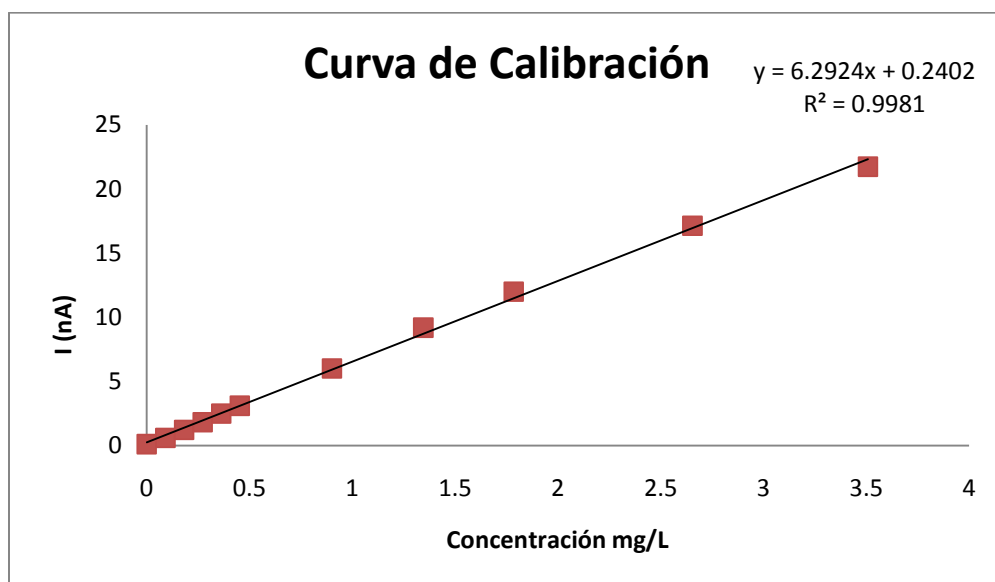
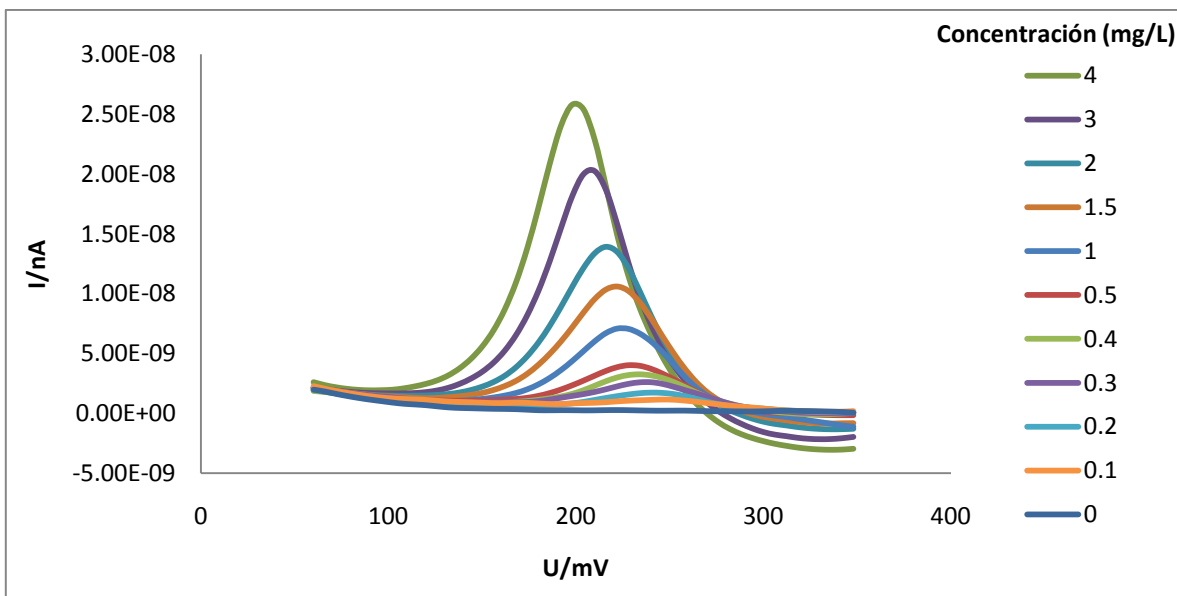


Figura A2. Curva de calibración de Cr(VI) para polarografía.

Tabla A3. Datos de la curva de calibración de Cr(VI) por polarografía

I promedio	Cr(VI) (mg/L)
0.1011	0.0000
0.5964	0.0908
1.2126	0.1814
1.8153	0.2719
2.4780	0.3623
3.0946	0.4524
6.0003	0.9009
9.1876	1.3452
12.0000	1.7857
17.1300	2.6548
21.7330	3.5087



**Figura A3. Gráfica de intensidad de corriente vs potencial eléctrico para la curva de calibración del polarógrafo para cuantificación de Cr(VI).**

Se verificó que los datos que el polarógrafo proporcionaba fueran repetibles. Para ello, al final del experimento se introdujeron dos estándares de Cr(VI) que correspondieron a dos puntos de la curva de calibración. Se comparó la intensidad entre la corriente del punto de la curva de calibración y la del estándar. De este modo se confirma que las mediciones que proporciona el polarógrafo sean confiables. El resultado se observa en la tabla A5. Los valores son semejantes.

**Tabla A4. Repetibilidad de intensidad de corriente para dos puntos de la curva de calibración de polarografía.**

Cr(VI) (mg/L)	I promedio	DPR
0.18	1.2298	1.40
0.45	2.987	3.54

## Límite de detección de Cr(VI) por polarografía:

**Tabla A5. Valores de intensidad de corriente de blancos en polarografía para medición de Cr(VI).**

I (nA) de los blancos
0.0985
0.0433
0.1586
0.0892
0.1304
0.0838
0.1103
0.1311
0.1040
0.1015

**Intensidad de corriente promedio: 0.0839 nA**

**Desviación estándar: 0.0540 nA**

**Límite de detección: 0.001 mg/L**

**Límite de cuantificación: 0.06 mg/L**

## Parámetros generales de las muestras del sitio de confinamiento

### Concentración de Cr(VI) en la muestra compuesta

**Tabla A6. Control de calidad del procedimiento de medición de Cr(VI) en la muestra compuesta.**

Muestra	Repetición	Concentración (mg/L)	Promedio (mg/L)	DPR
Blanco	1	<L.D	-	-
	2	<L.D		
Blanco Reactivo	1	5.10	5.23	4.02
	2	5.36		
Muestra	Repetición	Concentración (mg/kg)	Promedio (mg/kg)	DPR
ZC	1	1 335.89	1 322.12	2.08
	2	1 308.35		

**Tabla A7. Concentración de metales totales por ICP digerida en ácido nítrico.**

	Ag	Al	As	Ba	Be	Ca
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
L.D	0.5544	0.0966	0.1809	0.3698	0.1491	0.3716
Blanco Adic. A	1.9	4.8	5.1	5.3	5.1	5.4
Blanco Adic. B	2.5	4.8	5.2	5.2	5.1	5.5
Blanco Adic.C	<L.D.	4.9	4.9	5	5	6.1
Desviación est.	0.42	0.05	0.15	0.15	0.05	0.37
Blanco A	<L.D.	0.3	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Blanco B	<L.D.	0.4	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Blanco C	<L.D.	0.1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Desviación est.	-	0.15	-	-	-	-
Muestra A	<L.D.	28.7	<L.D.	<L.D.	<L.D.	34.7
Muestra B	<L.D.	29.9	<L.D.	<L.D.	<L.D.	35
Muestra C	<L.D.	27.8	<L.D.	<L.D.	<L.D.	33.8
Desviación est.	-	1.05	-	-	-	0.62



**Tabla A7 (continuación). Concentración de metales totales por ICP**

	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
L.D	0.0868	0.6465	0.3783	0.4919	0.3866	0.4362
Blanco Adic. A	5.4	5.1	5.4	5.2	5	4.7
Blanco Adic. B	5.4	5	5.4	5.2	5	4.7
Blanco Adic.C	5.1	4.8	5.3	5.1	4.9	4.8
Desviación est.	0.17	0.15	0.05	0.05	0.05	0.057
Blanco A	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Blanco B	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Blanco C	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Desviación est.	-	-	-	-	-	-
Muestra A	<L.D.	<L.D.	22.2	<L.D.	34.1	1.3
Muestra B	<L.D.	<L.D.	23.2	<L.D.	36.2	1.4
Muestra C	<L.D.	<L.D.	21.7	<L.D.	34	1.4
Desviación est.	-	-	0.76	-	1.24	0.057

**Tabla A7 (continuación). Concentración de metales totales por ICP**

	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	V	Zn
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
L.D	0.1958	0.3482	0.3695	0.5139	0.4281	0.4281	0.4167
Blanco Adic. A	4.9	5.2	5.1	5.4	4.9	5	5
Blanco Adic. B	4.9	5.1	5	5.3	4.9	5.1	5
Blanco Adic.C	4.9	5	4.8	5	4.9	4.8	4.8
Desviación est.	0	0.1	0.15	0.20	0	0.15	0.11
Blanco A	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Blanco B	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Blanco C	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Desviación est.	-	-	-	-	-	-	-
Muestra A	6.7	<L.D.	12.88	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Muestra B	7	<L.D.	13.13	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Muestra C	6.6	<L.D.	12.53	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Desviación est.	-	-	0.30	-	-	-	-

**Concentración de Cr(VI) en la prueba PECT para el residuo confinado sin tratar**

**Tabla A8. Repetibilidad de la prueba PECT.**

	Cr(VI)		
Repetición	mg/L	Promedio	DPR
A	667.55	620.27	15.24
B	572.99		

**Experimentos de optimización de variables**

**Tabla A9. Repetibilidad del Experimento de relación Agua:Sólido**

Muestra	Cr(VI) mg/kg	Cr(VI) promedio mg/kg	DPR
1A	1 252.42	1 242.67	1.57
1B	1 232.91		
1.5A	1 253.79	1 184.54	11.69
1.5B	1 115.29		
2A	1 324.35	1 176.84	25.07
2B	1 029.32		
3A	1 361.31	1 208.22	25.34
3B	1 055.12		
4A	1 237.85	1 204.12	5.60
4B	1 170.38		
5A	1 019.34	1 082.59	11.68
5B	1 145.83		

**Tabla A10. Repetibilidad del experimento de tamaño de partícula**

Muestra	Cr(VI) mg/kg	Promedio	DPR
0.15 mm A	467.97	509.44	16.28
0.15 mm B	550.91		
2.00 mm A	1 451.85	1 312.19	20.29
2.00 mm B	1 172.53		

**Tabla A11. Repetibilidad del experimento de exceso de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$** 

% exceso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Cr(VI)	Cr(VI) promedio	DRP
	(mg/kg)	(mg/kg)	
0A	522.653	480.233	17.666
0B	437.814		
10A	260.227	264.318	3.096
10B	268.410		
20A	30.002	29.904	0.655
20B	29.806		
30A	0.000	-	-
30B	0.000		
40A	-	-	-
40B	-		
50A	-	-	-
50A	-		
60A	-	-	-
60B	-		

**Monitoreo de pH, E, Cr(VI) y temperatura en la reacción de estabilización en reactor de laboratorio.**

**Tabla A12. Valores del monitoreo de las variables medidas en el experimento pH inicial = 2, con adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1 mL/min.**

Experimento	Tiempo		FeSO <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mL	pH	E mV	Cr(VI) mg/kg	T °C	DPR			
	h	min							pH	E	Cr(VI)	T
A	-	-	0	0	9.93	98	10 868.87	21	1.62	3.02	5.02	4.88
B	-	-	0	0	9.77	101	10 336.28	20				
A	0	0	0	50	2.18	649	13 116.11	54	11.14	7.28	1.04	3.77
B	0	0	0	50	1.95	698	13 252.72	52				
A	0.5	30	20	-	2.61	676	7 262.87	50	21.66	0.44	13.34	1.98
B	0.5	30	20	-	2.1	679	8 301.18	51				
A	1	60	40	-	2.84	667	6 036.06	45	20.16	0.30	15.96	4.35
B	1	60	40	-	2.32	665	7 082.86	47				
A	1.5	90	60	-	2.87	661	3 498.85	35	8.35	2.39	24.72	13.33
B	1.5	90	60	-	2.64	677	4 485.96	40				
A	2	120	80	-	2.88	656	3 893.05	26	8.32	2.11	36.43	7.41
B	2	120	80	-	2.65	670	2 693.25	28				
A	2.5	150	100	-	2.88	644	1 327.03	24	4.62	3.36	32.33	8.00
B	2.5	150	100	-	2.75	666	1 838.71	26				
A	3	180	110	-	2.91	523	605.48	24	3.85	3.57	32.17	0.00
B	3	180	110	-	2.8	542	437.69	24				
A	3.5	210	120	-	2.93	457	108.87	24	2.77	12.56	20.26	8.70
B	3.5	210	120	-	2.85	403	88.84	22				
A	4	240	130	-	2.97	387	<L.D	24	4.12	9.47	-	8.70
B	4	240	130	-	2.85	352	<L.D	22				
A	72	4 320	-	-	3.56	14	<L.D	-	1.67	33.33	-	-
B	72	4 320	-	-	3.62	10	<L.D	-				

**Tabla A13. Valores del monitoreo de las variables medidas en el experimento pH inicial = 3, con adición de H2SO4 de 1 mL/min.**

Experimento	Tiempo		FeSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH	E	Cr(VI)	T	DPR		
	h	min	%	mL					mV	mg/L	°C
A	-	-	0	0	9.6	100	10 050.56	18	0.84	4.08	6.76
B	-	-	0	0	9.52	96	10 753.42	20			
A	0.0	0	0	32.00	3.03	378	12 084.51	36	1.33	10.58	3.54
B	0.0	0	0	32.00	2.99	340	11 663.98	32			
A	0.5	30	20	-	3.40	333	8 399.07	32	1.18	3.98	10.88
B	0.5	30	20	-	3.36	320	7 532.12	24			
A	1.0	60	60	-	3.60	250	3 075.07	22	1.38	2.43	39.30
B	1.0	60	60	-	3.65	244	2 065.06	24			
A	2.0	120	100	-	3.76	231	441.03	22	1.06	1.72	3.60
B	2.0	120	100	-	3.80	235	425.42	22			
A	2.5	150	110	-	3.81	217	373.41	22	0.00	5.82	60.34
B	2.5	150	110	-	3.81	230	200.32	22			
A	3.0	180	120	-	3.82	139	72.11	22	1.04	17.11	77.14
B	3.0	180	120	-	3.86	165	31.97	22			
A	3.5	210	130	-	3.86	124	< L. D	22	0.77	10.69	-
B	3.5	210	130	-	3.89	138	< L. D	22			
A	4.0	240	-	-	3.89	98	< L. D	22	3.54	20.18	-
B	4.0	240	-	-	4.03	120	< L. D	-			
A	72.0	4 320	-	-	4.42	-40	< L. D	-	0.90	22.22	-
B	72.0	4 320	-	-	4.46	-50	< L. D	-			

**Verificación de la reducción de Cr(VI) en el residuo que se llevó a pH inicial de 3.**

**Tabla A14. Resultados de la extracción PECT de Cr(VI).**

	Cr(VI)	
	mg/L	DPR
Original	1.422	15.37
Duplicado	1.219	
Promedio	1.321	

**Tabla A15. Resultados de la extracción alcalina de Cr(VI).**

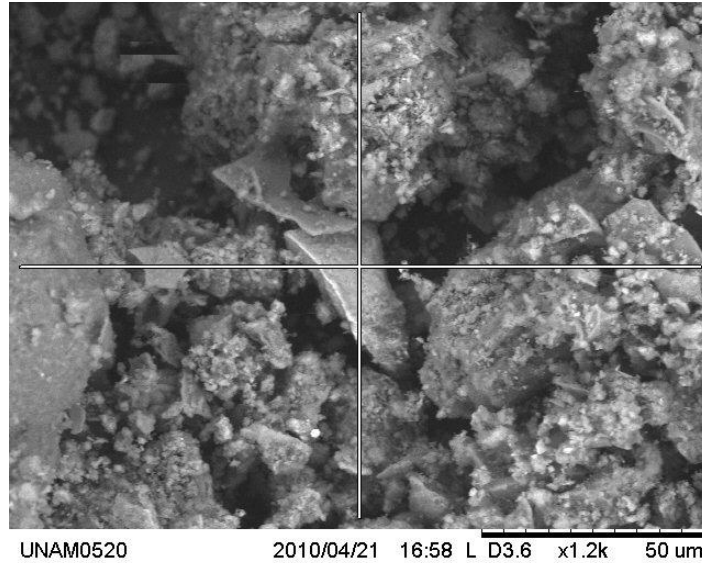
Muestra	Cr(VI) (mg/kg)	Promedio	DPR
Original	126.44	128.63	3.11
Duplicado	130.82		

**Tabla A16. Valores del monitoreo de las variables medidas en el experimento  
pH inicial = 3, con una sola adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

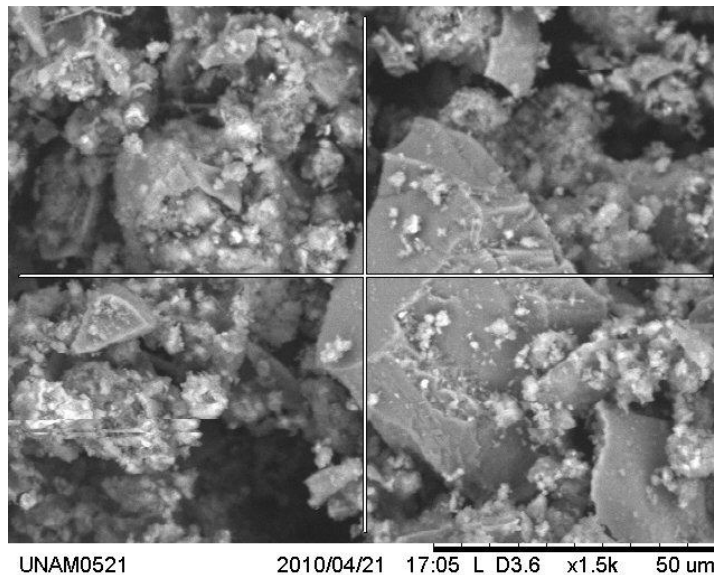
Experimento	Tiempo		FeSO <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MI	pH	E mV	Cr(VI) mg/L	T °C	DPR			
	h	min							pH	E	Cr(VI)	T
A	-	-	0	0	9.65	110	12 737.07	20	0.62	4.44	3.88	0.00
B	-	-	0	0	9.71	115	12 252.05	20				
A	0	0	130	32	2.96	341	<L.D.	66	2.34	1.78	-	9.52
B	0	0	130	32	3.03	335	<L.D.	60				
A	0.5	30	-	-	3.38	285	-	40	1.18	3.11	-	4.88
B	0.5	30	-	-	3.42	294	-	42				
A	1	60	-	-	3.69	250	-	-	1.61	4.69	-	-
B	1	60	-	-	3.75	262	-	-				
A	24	1 440	-	-	4.09	174	-	-	2.48	5.04	-	-
B	24	1 440	-	-	3.99	183	-	-				
A	48	2 880	-	-	4.17	145	-	-	2.14	4.05	-	-
B	48	2 880	-	-	4.26	151	-	-				
A	72	4 320	-	-	4.53	95	-	-	4.28	7.65	-	-
B	72	4 320	-	-	4.34	88	-	-				

## ANEXO FOTOGRÁFICO

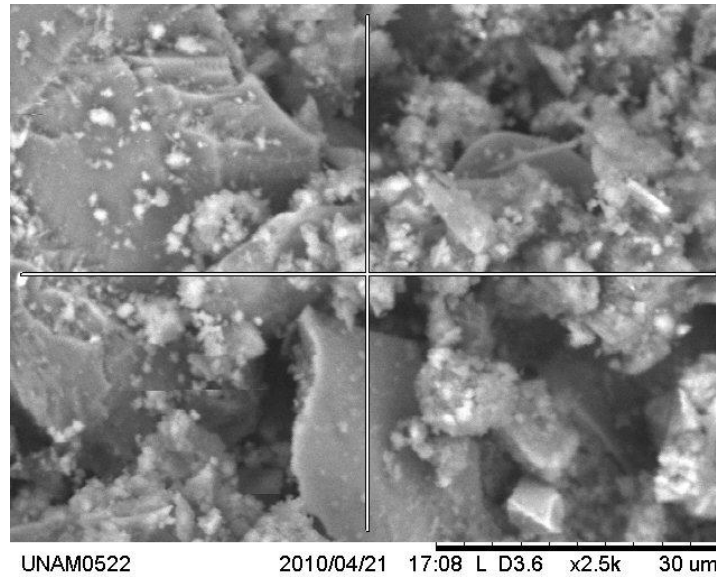
### Imágenes de microscopio electrónico de barrido



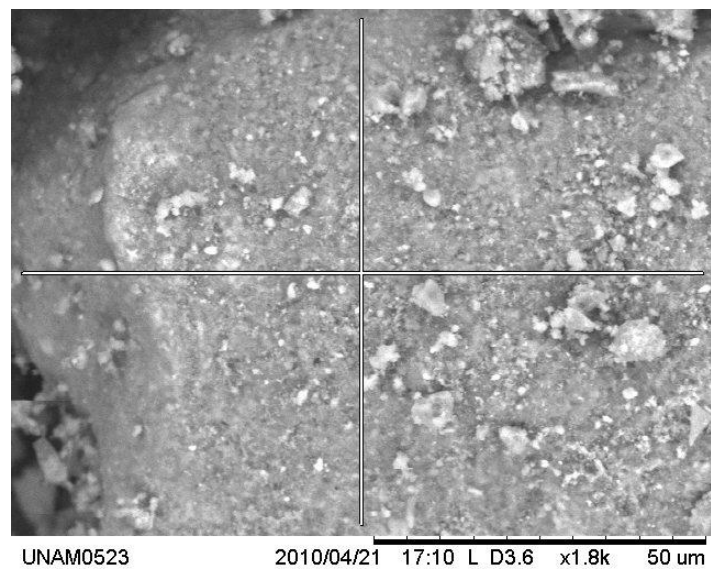
**Figura B1. Imagen de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a  $149 \mu\text{m}$  obtenida con microscopio electrónico de barrido (Espectro 1).**



**Figura B2. Imagen de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a  $149 \mu\text{m}$  obtenida con microscopio electrónico de barrido (Espectro 2).**

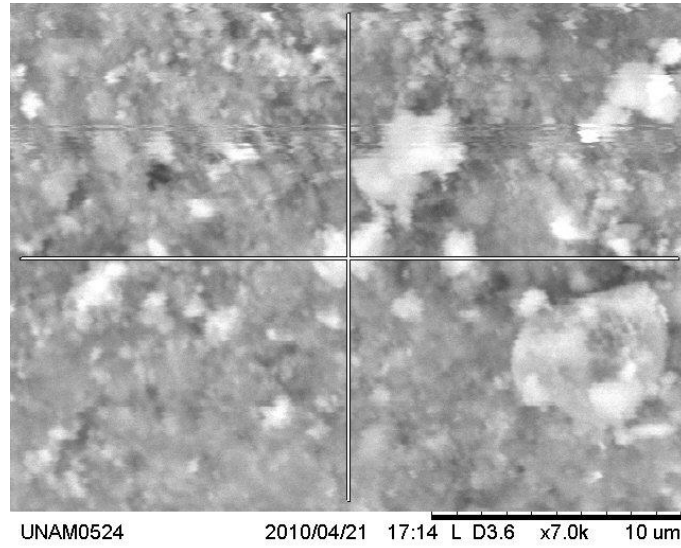


**Figura B3. Imagen de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a  $149 \mu\text{m}$  obtenida con microscopio electrónico de barrido (Espectro 3).**

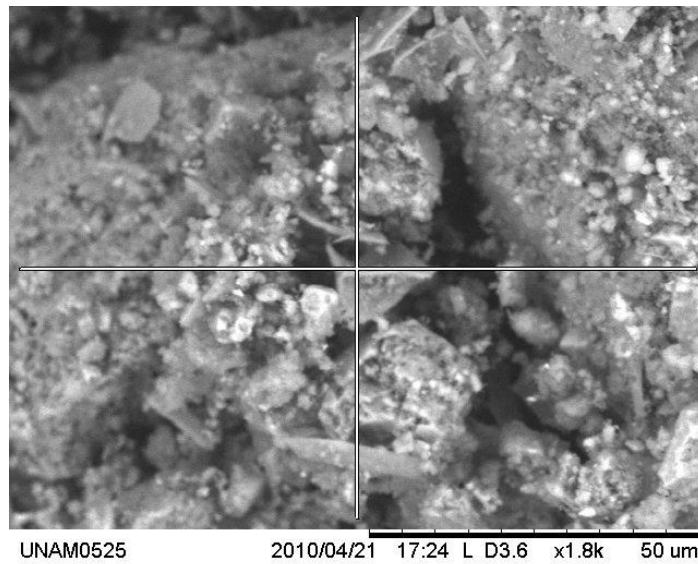


**Figura B4. Imagen de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a  $149 \mu\text{m}$  obtenida con microscopio electrónico de barrido (Espectro 4).**

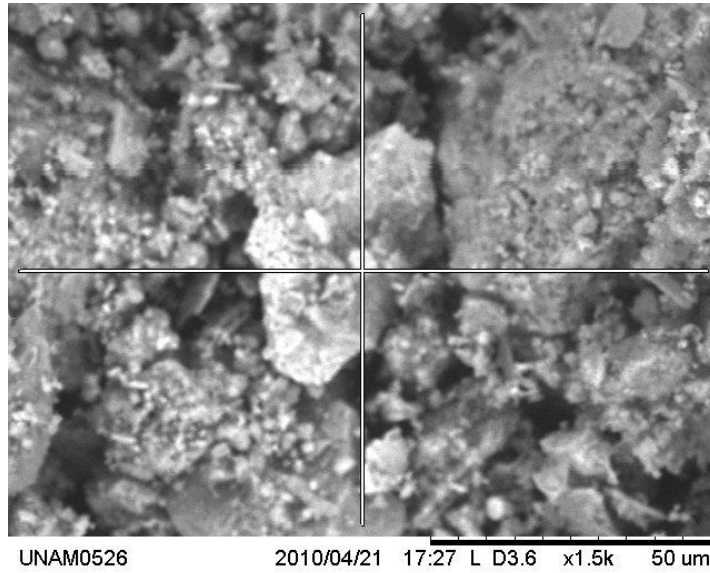




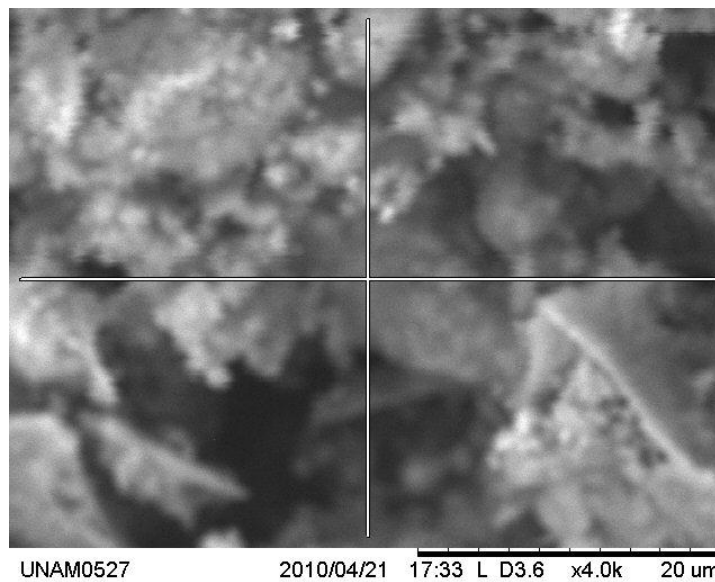
**Figura B5. Imagen de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a 149  $\mu\text{m}$  obtenida con microscopio electrónico de barrido (Espectro 5).**



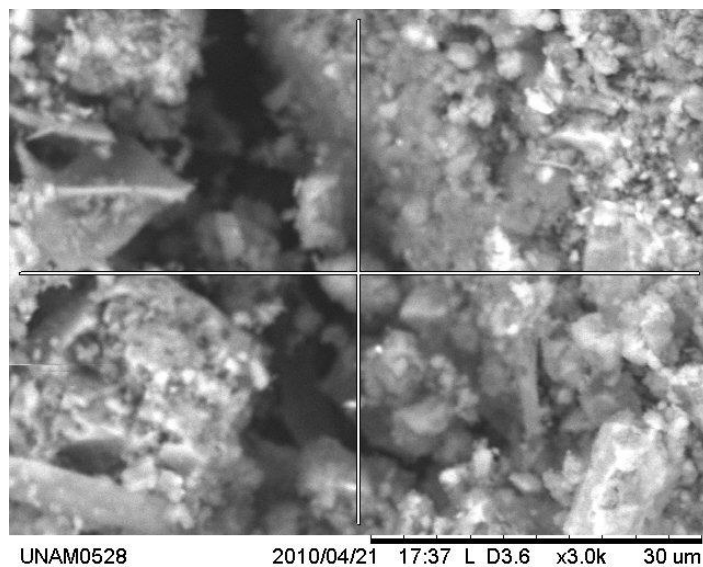
**Figura B6. Imagen de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a 149  $\mu\text{m}$  obtenida con microscopio electrónico de barrido (Espectro 6).**



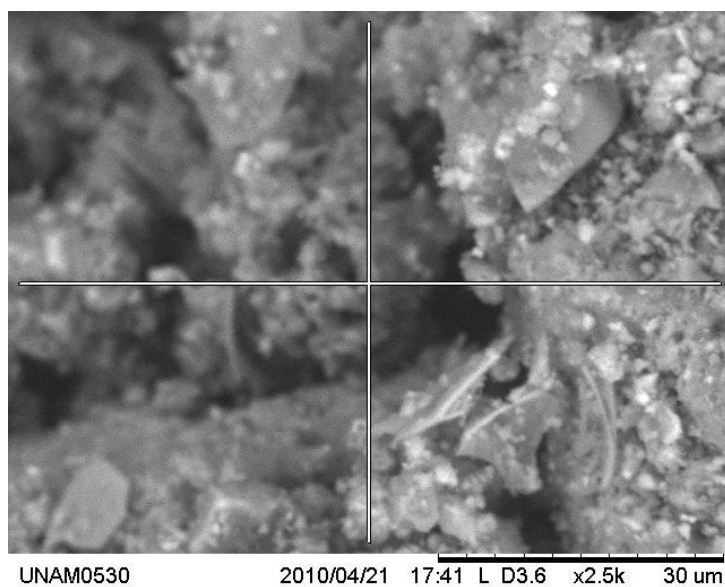
**Figura B7. Imagen de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a 149 µm obtenida con microscopio electrónico de barrido (Espectro 7).**



**Figura B8. Imagen de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a 149 µm obtenida con microscopio electrónico de barrido (Espectro 8).**



**Figura B9. Imagen de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a 149  $\mu\text{m}$  obtenida con microscopio electrónico de barrido (Espectro 9).**



**Figura B10. Imagen de la muestra compuesta con tamaño de partícula inferior a 149  $\mu\text{m}$  obtenida con microscopio electrónico de barrido (Espectro 10).**