

REUSO DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA METAL-MECÁNICA PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES QUE CONTIENEN CONTAMINANTES REDUCIBLES

M. Yuliana Flores Luna, Maribel Velasco Pérez, Margarita Beltrán Villavicencio, Mabel Vaca Mier y Alethia Vázquez Morillas

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco

San Pablo # 180, Colonia Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, México D. F., CP 02200, Teléfono 55-5318-9075 y 55-5318-9579. Fax 55-5318-9080. Correo electrónico:

mbv@correo.azc.uam.mx, alethia@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

La industria metal-mecánica genera anualmente toneladas de virutas de hierro. Este trabajo investiga la factibilidad de utilizarlas como medio reactivo para transformar Cr(VI) en efluentes. Se caracterizó la viruta metálica, compuesta principalmente por Fe (>90% peso), con trazas de otros metales. Se realizó una prueba de lixiviación, con el fin de comprobar que el material reactivo en sí mismo no actuaría como una fuente de contaminantes al entrar en contacto con los efluentes, y se tuvo un resultado favorable. Se encontró que las virutas de hierro pueden reducir hasta el 95% del Cr(VI) presente en efluentes en concentraciones iniciales que van de 100 a 300 ppm (mg/L). El proceso se lleva a cabo en presencia de iones comúnmente presentes en efluentes contaminados (carbonatos, sulfuros, cloruros y compuestos orgánicos). El utilizar un desecho como medio reactivo le confiere al proceso atractivas características costo-beneficio, que lo hacen potencialmente aplicable en el país.

ABSTRACT

Metal mechanical industry produces annually tons of waste composed mainly of iron shavings. This research evaluates the feasibility of using those iron shavings for reduction of Cr(VI) in wastewater. Analysis of shavings showed they were composed essentially of iron (>90% peso), with other metal at trace levels. Leaching tests were performed to verify the shavings do not release toxic components in contact with wastewater. Finally, the shavings were used to reduce Cr(VI); 95% of Cr(VI) was reduced in solutions containing initial levels of 100-300 mg/L. Reduction is not strongly affected by presence of carbonate, sulphides, chloride and organic compounds. This is a very attractive process, which uses a common waste to reduce water pollution in a cost-effective way.

Palabras clave: cromo hexavalente, virutas de hierro, reducción

INTRODUCCIÓN

La industria metal-mecánica es un sector productivo de gran importancia en nuestro país. De acuerdo con el censo económico más reciente, existen 58,952 empresas en el Subsector 38, que agrupa a 13 ramas industriales dedicadas a la producción de productos metálicos, maquinaria y equipo, que generan 1,318,808 fuentes de empleo (INEGI, 1999). El sector manifiesta una tendencia de crecimiento estable a pesar de la inestabilidad económica; un análisis de la última década muestra que su producción bruta se ha incrementado en un 59% con relación a la que generaba en 1994 (INEGI, 2005). La industria metal-mecánica, además de su importante aporte en la productividad del país, genera toneladas de residuos peligrosos y no peligrosos. Entre ellos destacan las virutas de hierro provenientes de las operaciones de esmerilado y barrenado, que generalmente quedan impregnadas con aceite soluble o lubricante. Estas con frecuencia son vendidas a fundidoras o se depositan para sus disposición final como residuos municipales (Comisión Ambiental Metropolitana *et al.*, 1997). Dado el volumen generado, resultaría conveniente encontrar alternativas de empleo que presenten una relación costo-beneficio favorable y sean ambientalmente sustentables.

Se sabe que el hierro, además de servir como materia prima para la industria metal-mecánica, ha sido utilizado como agente reductor en el tratamiento de diferentes contaminantes. Para ello, se han evaluado diferentes materiales sólidos que contienen Fe, como el Fe(0) (Blowes *et al.*, 1997; Powell *et al.*, 1995) y diferentes sales ferrosas. En general, el par redox formado por el Fe(0) y el Fe²⁺ disuelto tiene un potencial reductor de -0.44 V, que lo convierte en un agente reductor para muchas sustancias, tales como iones de hidrógeno, carbonatos, sulfatos, nitratos y haluros de alquilo (Matheson y Tratnyek, 1994). El par Fe(0)/Fe(II), además de deshalogenar hidrocarburos halogenados, puede reducir oxianiones como CrO₂⁻⁴, MnO₂⁻⁴, TcO⁻⁴, MoO₄²⁻, AsO₄²⁻ y AsO₃²⁻ (Cantrell y Kaplan, 1997; Su y Puls, 2001). La evidencia experimental muestra que para estos aniones el mecanismo de remoción es la precipitación reductiva, a excepción del caso del As (Su y Puls, 2001). El Fe(0) reduce otros contaminantes, tales como algunos plaguicidas halogenados, percloratos, ácidos haloacéticos, compuestos nitroaromáticos, explosivos y otros metales (Pb²⁺, Cu²⁺, Ag⁺ y Hg²⁺) (Cantrell y Kaplan, 1997; Moore *et al.*, 2003; Scherer *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2004). Cuando se encuentra en forma de nanopartículas, puede desclorar bifenilos policlorados en condiciones ambientales (Lowry y Johnson, 2004).

De los contaminantes mencionados, el que tiene una mayor presencia en nuestro país es el Cr(VI). Este se considera un contaminante prioritario en México debido a su alta toxicidad y a su persistencia en el ambiente (Volke Sepúlveda y Velasco Trejo, 2002). La mayor parte del cromo que entra en el ambiente proviene de la industria, derivado de operaciones de cromado, refinación de petróleo, curtido de pieles, preservación de madera, manufactura textil y procesamiento de papel. La reducción del Cr en aguas residuales mediante Fe(II) –que se obtiene como sal, a partir de minerales o de Fe(0)- (Powell, *et al.*, 1995) y la adición de una base para favorecer la precipitación del Cr(III) resultante es una práctica común, en la que la reacción inicial es: $\text{Cr}^{6+} + 3\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{3+}$.

El objetivo de este proyecto es el de evaluar la factibilidad en el empleo de virutas de hierro, provenientes de la industria metal-mecánica, como fuentes del par reductor Fe(0)/Fe(II), y emplearlas como agente reactivo en la reducción del Cr(VI). Para ello, se realizaron

experimentos por lotes en los que se evaluó la capacidad reductora de las virutas, la velocidad de la reacción y las posibles implicaciones ambientales del proceso.

METODOLOGÍA

Caracterización de las virutas de hierro

Se analizaron 4 diferentes tipos virutas de hierro, provenientes de industrias del Valle de México, con el fin de seleccionar aquel cuyas propiedades resulten favorables en la reducción de Cr(VI). Se buscó que el Fe(0) seleccionado presente un bajo contenido de otros constituyentes que pudiesen dar origen a subproductos tóxicos.

Análisis de lixiviados

Se midió la cantidad de metales fácilmente lixiviables de cada muestra de virutas, de acuerdo al procedimiento descrito en la norma NOM 0053-ECOL (INE, 1993) para la determinación de residuos peligrosos. En el análisis se utilizó el líquido de extracción 1 descrito en la norma. Se pesaron 20 g de cada tipo de virutas, y a cada uno de ellos se le adicionó 400 mL de líquido de extracción. Las mezclas se agitaron durante 18 horas, y posteriormente se filtró un volumen de 200 mL de cada una. A los filtrados se les adicionó 10 mL de HNO₃ concentrado, y se calentaron hasta reducir su volumen a 150 mL. Las muestras se analizaron para medir el contenido de metales lixiviables, por triplicado. Con base en los resultados de este análisis, se seleccionó un tipo de virutas de Fe para emplearlo en los siguientes experimentos.

Determinación de trazas en las virutas de hierro

Se llevó a cabo un proceso de digestión ácida para disolver las virutas seleccionadas y cuantificar sus principales constituyentes metálicos. Para ello se pesó 0.1 g de la muestra, a la que se adicionaron 150 mL de H₂O, 50 mL de HCl comercial y 50 mL de HNO₃ comercial. Esto se llevó hasta la evaporación, y posteriormente se aforó al volumen original con agua destilada. Entonces se analizó el contenido de metales. El proceso se realizó por triplicado.

Lavado de las virutas de hierro

Para evitar la presencia de óxidos de hierro y solventes en las virutas fue necesario someterlas a un proceso de lavado. Para ello se utilizó una solución de HCl 0.1N. En un vaso de precipitados con HCl, se colocó una pequeña cantidad de hierro de desecho industrial (0.5 g aproximadamente), de manera que el hierro quedara completamente cubierto con el ácido y se agitó por algunos minutos. Se eliminó el exceso de ácido del hierro con papel filtro, y posteriormente, se utilizó una corriente de nitrógeno gaseoso para secarlo completamente.

Pruebas de reducción de Cr(VI)

Las pruebas de reducción de Cr(VI) se realizaron en frascos serológicos de 100 mL, a cada uno de los cuales se adicionó 7 g de virutas de hierro previamente lavadas. Se preparó un efluente sintético contaminado con Cr(VI) y otros compuestos comunes en los efluentes de la industriales como cloruros (300 ppm), sulfuros (300 ppm), y Ca(II) (1000 ppm) todo disuelto en agua desionizada. El pH del efluente contaminado se ajustó a 5. A cada reactor se le adicionaron 100 mL del efluente sintético y entonces todos se sellaron con tapón de hule y aro

de aluminio. Se utilizaron dos concentraciones de Cr(VI), 200 y 400 ppm, para evaluar el efecto de la concentración inicial de contaminante. Todas las pruebas se realizaron por triplicado, y se tuvieron reactores de control sin virutas de hierro.

Se obtuvieron muestras líquidas de 5 mL al inicio de la reacción y secuencialmente hasta que la concentración de Cr(VI) no variara de forma significativa. Se midió la concentración de Cr(VI) con el método colorimétrico de la difenilcarbazida (Clescerl *et al.*, 1999). Se midió la concentración de Cr total, con espectrofotometría de absorción atómica utilizando el método 7190-EPA (EPA, 1983), las mediciones se realizaron en un equipo marca Varian con detector de flama, modelo Spectra AA200, el límite de detección de este equipo para el Cr es de 0.03 ppm. También se hicieron mediciones de pH para cada muestra, utilizando papel indicador.

Lixiviación

Con el propósito de asegurar que después del tratamiento las virutas de hierro no liberen cromo, se realizó una lixiviación, donde los residuos de hierro fueron expuestos a diferentes medios (ácido, neutro, básico). Para ello, se dejó sedimentar las virutas y los sólidos por un día, y después se extrajo el efluente sintético. Después los reactores se secaron en la estufa 24 hrs. a 80°C. Se preparó 50 mL de una solución ácida (pH=1) con agua desionizada y HCl 1N, 50 mL de una solución neutra (pH=7) con agua desionizada y NaOH 10%, y 50 mL de una solución básica (pH=12) con agua desionizada y NaOH. En diferentes reactores se agregaron 20 mL de cada solución (ácido, neutro, básico), hasta cubrir todo el sólido. 4 días después se obtuvo una muestra de cada fase líquida y se midió la concentración de Cr(VI) con el método colorimétrico de la difenilcarbazida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las virutas de hierro

Los resultados del análisis de lixiviados para las 4 muestras de hierro gris de origen industrial se muestran en la tabla 1. Se observa que todos los metales lixiviables contenidos en las muestras se encuentran por debajo de los valores establecidos en la norma. Se encontró presencia de cromo, níquel y plomo, principalmente. Los resultados fueron alentadores, pues ninguna de las muestras –provenientes de diferentes empresas– presentó concentraciones de metales que pudiesen representar un riesgo al emplearlas como material reactivo. Se seleccionó la muestra 4 para ser utilizada en experimentos posteriores; aunque esta muestra tiene un contenido de Pb similar al de las demás, presenta una menor proporción de Cr y Ni. La presencia de Cr, aún en niveles de trazas, podría alterar el balance de masa de la reacción de reducción, y por ello se buscó disminuir su presencia en la medida de lo posible.

Tabla 1 Miligramos de metal fácilmente lixiviable por litro de lixiviado PECT*

	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Se
Muestra 1	Nd	Nd	Nd	Nd	0.93	Nd	0.21	0.31	Nd
Muestra 2	0.02	Nd	Nd	Nd	0.84	Nd	0.21	0.23	Nd
Muestra 3	Nd	Nd	Nd	Nd	0.83	Nd	0.19	0.25	Nd
Muestra 4	0.01	Nd	0.37	Nd	0.10	Nd	Nd	0.26	Nd
Concentración máxima	5.0	5.0	100.0	1.0	5.0	0.2	5.0	5.0	1.0

permitida**			
--------------------	--	--	--

* La prueba de extracción (PECT), es el procedimiento de laboratorio que permite determinar la movilidad de los constituyentes de un residuo, que lo hacen peligroso por su toxicidad al ambiente. Se midió por absorción atómica

** De acuerdo con lo establecido en la NOM 0053-ECOL

Nd: no detectable

Determinación de trazas en las virutas de hierro

El análisis de la composición de las virutas de hierro se realizó después de la digestión ácida de las mismas. Los resultados se muestran en la tabla 2. La diferencia que se observa entre la composición y el 100% que contiene la muestra es debida al error inherente al análisis y al contenido de elementos no metálicos -principalmente carbono- en la muestra. Los resultados son consistentes con los obtenidos en el análisis de lixiviados, al estar contenidos todos los elementos presentes en el análisis previo. De este análisis podría asumirse que las virutas industriales contienen al menos un 85% de Fe en alguna de sus formas.

Tabla 2 Determinación de trazas en las virutas de hierro (ppm*)

Ag	As	Ba	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Se	Fe
10	0	10	0	510	0	473	600	0	853698

* mg metal / kg de virutas

Pruebas de reducción de Cr(VI)

Las pruebas de reducción de Cr(VI) con virutas de hierro arrojaron resultados visibles, debido a que tuvo lugar la desaparición de la tonalidad amarilla característica del Cr(VI). Los resultados para los sistemas que contenían 200 ppm y 400 ppm del contaminante se muestran en la figura 1.

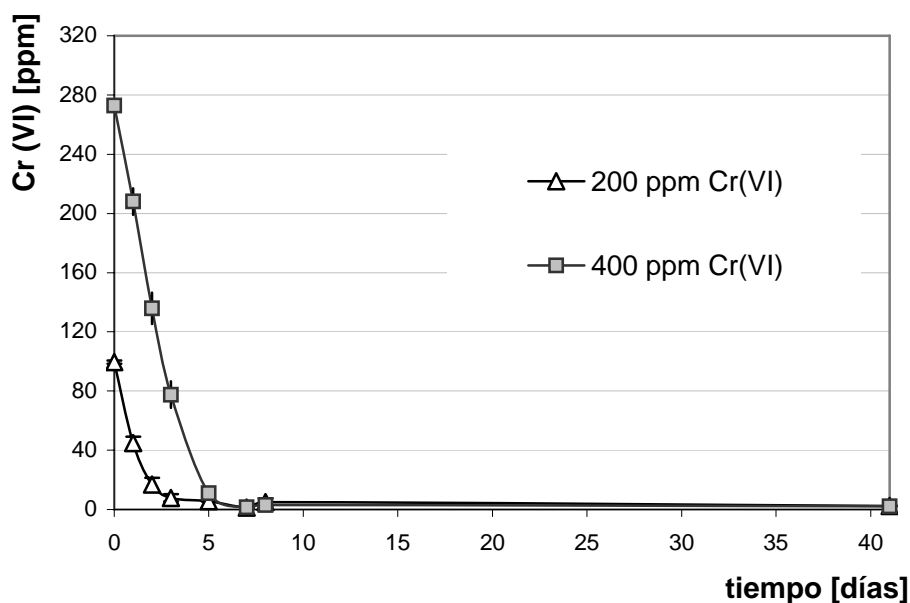
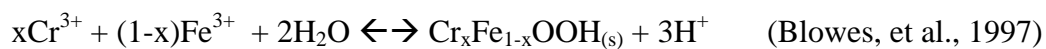
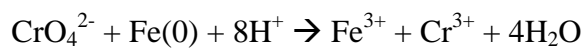


Figura 1. Evolución de la concentración de Cr(VI) en el medio líquido

Puede observarse que la concentración de Cr(VI) en los reactores en el día 0 es menor a la que se especificó en la metodología. Lo anterior se debe a que el ajuste del pH en el efluente sintético modificó la especiación del cromo. De cualquier forma, se observa claramente un rápido proceso de reducción, ya que para el día 5 del experimento había desaparecido más del 90% del Cr(VI) de la fase líquida, independientemente de la concentración inicial de contaminante en el medio. La oxidación anaerobia del hierro produce un aumento en el pH. En esas condiciones, el Cr(VI) pudo reducirse y formar un hidróxido sólido ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Otra posibilidad es que la eliminación del contaminante se haya dado mediante la formación de un oxi-hidróxido mixto sólido de acuerdo con las reacciones:



En ambos casos, la reacción se lleva a cabo en la superficie de las virutas metálicas, en los sitios activos en que el hierro puede oxidarse para pasar de Fe(0) a Fe(III). Como el mecanismo implica la formación de un precipitado, puede esperarse una saturación en la capacidad reductiva de las virutas. En este experimento se redujo más del prácticamente la totalidad del Cr(VI) presente (100 o 300 ppm); esto conduce a pensar que no se agotó la capacidad reductiva de los sólidos de hierro. Aunque no se realizaron mediciones de área superficial, puede esperarse que ésta sea un parámetro relevante en la determinación del poder reductor de cierto tipo de virutas: a mayor área superficial, más átomos de hierro estarán expuestos al proceso de oxidación y co-precipitación.

La medición de cromo total por absorción atómica sustentó la hipótesis de que el cromo en el efluente sintético cambió su especiación al modificar su pH. La diferencia entre la concentración total de cromo y la de Cr(VI) puede atribuirse a la formación de especies trivalentes solubles, posiblemente complejos. De la figura 2 puede observarse que las curvas de reducción siguen una tendencia similar a la encontrada en la medición de cromo hexavalente. Ello implica que las virutas de hierro no sólo redujeron el Cr(VI) presente en el medio, sino que fijaron a las especies trivalentes, mediante reacciones de desplazamiento.

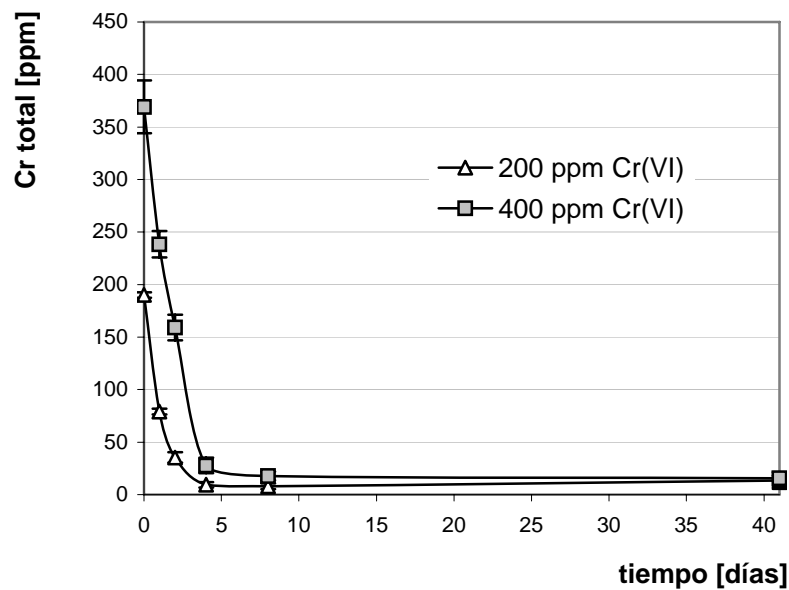


Figura 2 Evolución de la concentración total de Cr en el medio líquido

La medición del pH (datos no mostrados) indicó que durante el transcurso del experimento se dio un incremento constante del mismo en todos los reactores que contenían hierro. Este aumento es mayor en aquellos a los que se agregaron 200 ppm de Cr(VI). El aumento del pH se explica por la oxidación anaerobia del hierro. El hecho de que el aumento sea menor a mayor concentración de Cr(VI) se debe a que la reducción/precipitación del mismo bloquea una mayor proporción de sitios activos. De cualquier forma, es de esperarse que el cambio de condiciones ácidas a alcalinas en el medio líquido favorezca la precipitación del contaminante.

Lixiviación

Las pruebas de lixiviación permitieron evaluar la permanencia del cromo fijado en las virutas metálicas. Los resultados indican que prácticamente la totalidad del contaminante permanece en fase sólida a pesar de estar en contacto con un medio líquido cuyo pH es extremadamente básico o ácido. En todos los casos (tabla 3) el % de cromo lixiviado es menor al 1%, por lo que puede considerarse que la fijación es permanente. Esto tiene importantes implicaciones prácticas; si se considera que las especies de Cr(VI) son generalmente mucho más solubles que las trivalentes, y que el Cr de los sólidos no se disuelve fácilmente, puede afirmarse que la reducción $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ es permanente y puede utilizarse como medio de eliminación del contaminante en efluentes industriales.

Tabla 3 Resultados de las pruebas de lixiviación

Concentración inicial de Cr en el medio líquido	pH	Cr(VI) (ppm)	Cr en fase sólida (promedio)	% removido por lixiviación
200 ppm	13	2.6	17.635 mg	0.29
	7	2.7		0.30

	1	0.0		0.0
400 ppm	13	3.8	35.349 mg	0.21
	7	4.2		0.23
	1	5.3		0.29

CONCLUSIONES

En este trabajo se evalúa la factibilidad de reusar virutas de hierro (desecho de la industria metal-mecánica) para la eliminación del Cr(VI) contenido en efluentes. Aunque la reducción con Fe se ha probado antes, generalmente se lleva a cabo con compuestos comerciales de alto grado de pureza, que aumentan el costo del tratamiento. El empleo de virutas de hierro permitiría contar con un medio reactivo barato, y al mismo tiempo se reusaría un desecho que usualmente se manda a fundidoras o termina mezclado con desechos municipales. Aunque puede esperarse que las virutas tuvieran un costo, éste sería considerablemente menor que el de los reactivos comerciales, dado su gran volumen de generación.

Los resultados de los experimentos realizados son alentadores, pues se consiguió una alta tasa de remoción (>98%) del Cr(VI) contenido en efluentes sintéticos, de forma permanente. El proceso no se inhibió por la presencia de otros compuestos en el medio. Sin embargo, quedan preguntas importantes sin responder: ¿qué ocurriría si se emplearan diferentes virutas? ¿cómo disminuye la reactividad de las mismas si se emplean sin un proceso de lavado? ¿cómo se puede escalar el proceso para su empleo en industrias o laboratorios? Todas estas cuestiones deben ser resueltas antes de una aplicación concreta de tratamiento. De cualquier manera, los resultados obtenidos abren la perspectiva a una posibilidad de reuso que soluciona, al mismo tiempo, un problema de contaminación en efluentes. El proceso tendría una relación costo-beneficio favorable, que lo hace especialmente atractivo en nuestro país.

BIBLIOGRAFÍA

- Blowes D. W., Ptacek, C. J. y Jambor, J. J. (1997). *In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies*. Environ. Sci. Technol. 31 (12) 3348-3357
- Cantrell K. J. y Kaplan, D. I. (1997). *Zero-valent iron colloid emplacement in sand columns*. J. Environ. Eng. may 499-505
- Clescerl L. S., Greenberg, A. E. y Eaton, A. D. (1999), *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*. Washington, D. C. 1325
- Comisión Ambiental Metropolitana, Sociedad Alemana de Cooperación Técnica (GTZ) y ARGE-MEX, T. (1997). *Manual de Minimización, Tratamiento y Disposición de los Residuos Industriales y Peligrosos generados por la industria Metal-mecánica (hierro y acero)*. México, D. F. 101
- INE (1993). *NOM-053-ECOL-1993, que establece el procedimiento para llevar al cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen al un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente*
- INEGI (2005). *Banco de Información Electrónica. Índice de volumen físico de la producción manufacturera*. <http://dgcnesyp.inegi.gob.mx/?c=72>

- INEGI (1999). *Censos Económicos 1999. Actividades de producción de bienes*. Ciudad de México
- Lowry G. V. y Johnson, K. M. (2004). *Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution*. Environ. Sci. and Tech. 38 (19) 5208-5216
- Matheson L. J. y Tratnyek, P. G. (1994). *Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal*. Environ. Sci. Technol. 28 (12) 2045-2053
- Moore A. M., De Leon, C. H. y Young, T. M. (2003). *Rate and extent of aqueous perchlorate removal by iron surfaces*. Environ. Sci. Technol. 37 (14) 3189-3198
- Powell R. M., Puls, R. W., Hightower, S. K. y Sabatini, D. A. (1995). *Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation*. Environ. Sci. Technol. 29 (8) 1913-1922
- Scherer M. M., Richter, S., Valentine, R. L. y Alvarez, P. J. J. (2000). *Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up*. Crit. Rev. Microbiol. 26 (4) 221-264
- Su C. y Puls, R. A. (2001). *Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation*. Environ. Sci. Technol. 35 (7) 1487-1492
- Volke Sepúlveda T. y Velasco Trejo, J. A. (2002), *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. México. 62
- Zhang L., Arnold, W. A. y Hozalski, R. M. (2004). *Kinetics of Haloacetic Acid Reactions with Fe(0)*. Environ. Sci. and Tech. 9