



Revista AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica

Volúmen 1, número 4, año 2008 ISSN 0718-378X
PP

COMPARACIÓN DEL USO DE RESIDUOS ORGÁNICOS EN EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS CONTAMINADOS CON CROMO HEXAVALENTE

COMPARISON BETWEEN THE USE OF DIFFERENT ORGANIC WASTES IN THE TREATMENT OF HAZARDOUS WASTES CONTAMINATED WITH Cr(VI)

David Alejandro de la Rosa Pérez
Juan Antonio Velasco Trejo
Marta Elena Ramírez Islas
Winfried Schmidt

ABSTRACT

This paper describes the results of the research on different treatment techniques for Cr(VI)-contaminated wastes, based on the stabilization by reduction to Cr(III). The reduction of Cr(VI) was performed by the application of organic wastes as reducing agents (tested in different mixture ratios) such as leachate from urban solid waste disposal sites, wastewater treatment plant sludge, whey, agave tequilana bagasse, citric wastes and green waste compost.

The hazardous waste sample used in the research, was extracted from the abandoned site of the former plant "Cromatos de México", was adjusted to the particle size and analyzed for physicochemical characteristics and Cr(VI) concentration. Test results showed that the reducing agents evaluated presented different capacities of reducing Cr(VI), with better results in mixture ratios of 1. Reduction efficiency varied from 84% for citric wastes to 7% for leachate. One of the advantages of using organic wastes as reducing agents is they are generally less toxic and can be cheaper than the inorganic reagents. The disadvantage is the reduction efficiency of the organic compounds is lower and their use may increase the waste mass, as in the specific case of citric wastes that increases the mass up to 35%. The work concluded that there are different alternatives of Cr(VI) reduction. However, due to the magnitude of the contamination (quantity and concentration) in Cromatos de México site, the application of one of these above mentioned technologies is not feasible in technical terms. The alternatives suggested are feasible only if applied to soils contaminated by Cr(VI) in concentrations below 12,000 ppm.

KEY WORDS: Hazardous wastes, contaminated sites, treatment, reclamation

XII-de la Rosa-México-001

COMPARACIÓN DEL USO DE RESIDUOS ORGÁNICOS EN EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS PELIGROSOS CONTAMINADOS CON CROMO HEXAVALENTE

David Alejandro de la Rosa Pérez*

Es Ingeniero Bioquímico Industrial por la UAM Iztapalapa, con estudios de Maestría en Administración, en la UNAM. Actualmente es Jefe de Departamento de Investigación Aplicada a Sustancias Tóxicas en el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA) del INE.

Juan Antonio Velasco Trejo

Es Ingeniero Químico del Instituto Tecnológico de Zacatepec del Estado de Morelos. Realizo sus estudios de Maestría en Ciencias en la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, desde 2002, trabaja como jefe del departamento de investigación y evaluación de suelos contaminados del CENICA.

Marta Elena Ramírez Islas

Ingeniera Bioquímica Industrial de la UAM Iztapalapa, con maestría en Biotecnología ha laborado como investigador en GIRSA y en el Instituto Mexicano del Petróleo. Actualmente es Subdirectora de Investigación en Sitios Contaminados y Sustancias Tóxicas en el CENICA

Winfried Schmidt

Dr. Winfried Schmidt trabaja para la Agencia de Cooperación Técnica Alemana (GTZ) en el Programa Ambiental en México. Es asesor de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (México) en los temas de remediación y revitalización de sitios contaminados y gestión de residuos peligrosos.

***Dirección:** Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Delegación. Iztapalapa, C.P. 09340 MÉXICO, D.F. UAM Iztapalapa, Edificio W, 2° piso, Teléfono: + 52(55)5613-3787, Telefax: +52(55)5613-3821, e-mail: darosa@ine.gob.mx

RESUMEN

En el presente documento se describen los resultados obtenidos de la investigación sobre diferentes técnicas de tratamiento de residuos contaminados con de Cr(VI), basandose en la estabilización por reducción hasta Cr(III). La reducción de Cr(VI), se realizo mediante el empleo de residuos orgánicos como agentes reductores (probados en diferentes relaciones de mezcla) tales como: lixiviados de sitios de disposición final de residuos sólidos urbanos, lodos de plantas de tratamiento de agua residual, suero láctico, bagazo de agave tequilero, residuos cítricos y composta de residuos de jardinería.

La muestra del residuo peligroso utilizada en la investigación provino del sitio abandonado "Cromatos de México", se acondicionó el tamaño de partícula y caracterizó en cuanto a características fisicoquímicas y concentración de Cr (VI).

Los resultados de las evaluaciones mostraron que los agentes reductores evaluados tienen diversas capacidades de reducción de Cr(VI) con mejores resultados en relaciones de mezcla de 1, la eficiencia de reducción varió, desde el 84% de los residuos cítricos hasta el 7% de los lixiviados. Una de las ventajas que representa usar residuos orgánicos como agente reductor es que en general son menos tóxicos y pueden ser más económicos que reactivos inorgánicos. Una desventaja es que la eficiencia de reducción de los compuestos orgánicos es menor, y su uso puede incrementar la masa del residuo; como es el caso específico del empleo de residuos cítricos que incrementa la masa hasta en un 35%. En conclusión existen diferentes alternativas de reducción de Cr(VI), sin embargo dada la magnitud del problema de contaminación (cantidad y concentración) del sitio Cromatos de México, el empleo de solo una de las tecnologías antes mencionadas, resulta técnicamente poco factible, la viabilidad de las alternativas presentadas está relegada a suelos contaminados con Cr (VI) en concentraciones menores a 12,000 ppm.

Palabras Claves: residuos peligrosos, sitios contaminados, tratamiento, remediación

INTRODUCCIÓN

El cromo hexavalente tiene numerosas aplicaciones en los procesos industriales. Cuando liberado al ambiente está clasificado a nivel mundial como un contaminante carcinogénico por la Organización Mundial de la Salud y otros organismos internacionales dedicados a la protección de la salud humana. Sus efectos tóxicos en humanos, animales, plantas y microorganismos están ampliamente documentados (PROCTOR *et al.* 2002; LANGARD, 1990). Bajo condiciones saturadas el Cr(VI) tiene una elevada movilidad y es muy soluble en agua en un amplio rango de pH, asimismo su migración en los suelos es alta.

El cromo existe en varios estados de oxidación, desde cromo metálico (Valencia 0) hasta su forma más oxidada (valencia +6), en el suelo y los acuíferos su forma más estable es tanto hexavalente, como trivalente, el cromo también existe en amplio rango de combinación de valores de E_h y pH, en su forma iónica el Cr(III) es soluble en pH menor a 3, pero si el pH es mayor a 3.5 el Cr(III) se hidroliza, formando hidróxidos [CrOH^{+2} , Cr(OH)^{2+} , Cr(OH)O_3 , y Cr(OH)^{4-}] (Figura 1) (EPA, 200). En general bajo condiciones reductoras el Cr(III) es termodinámicamente la forma más estable, el cambio de los estados de oxidación del cromo depende de la presencia de aceptores de electrones como los óxidos de manganeso, y de donadores de electrones, como materia orgánica sulfuros y hierro (JJEMBA,2005).

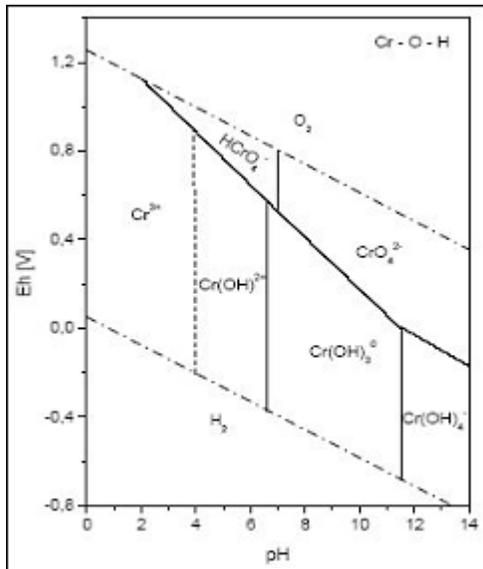


Figura 1 Diagrama pH-Eh para el cromo

Un caso severo de contaminación del suelo y del agua subterránea ha ocurrido en México en la antigua fábrica “Cromatos de México” localizado en Tultitlán, Estado de México. En este sitio se ha almacenado residuos de cromo hexavalente en un confinamiento improvisado. Existen evidencias que con el correr del tiempo, considerables cantidades de Cr (VI) se hayan lixiviado del confinamiento y escurrido a los estratos geológicos inferiores, contaminando parcialmente las aguas freáticas. La preocupación mayor en el caso “Cromatos” estriba en reducir los riesgos a la salud humana, y por ello, se recomienda inmovilizar el cromo hexavalente mediante su reducción a Cr (III), haciéndolo así más estable y menos bio-disponible.

Las tecnologías tradicionales de reducción de Cr(VI) a Cr(III), se basan principalmente en el uso de agentes reductores, como son: sulfuro, Fe^0 , minerales con Fe(II) y compuestos orgánicos (carbohidratos, proteínas, ácidos húmicos) entre otros. En suelos con un alto contenido de material orgánico, el Cr(VI) se reduce rápidamente a Cr(III) en un rango de pH de 4.4 a 7.6 (EPA, 2000; KIM *et al.*, 2001; KOZUH *et al.*, 2000). En México existen diversos procesos productivos que generan grandes cantidades de residuos ricos en materia orgánica como la industria del tequila, productoras de alimentos lácteos, productoras de jugos naturales, entre otros. Los residuos de estas industrias podrían ser aprovechados como agentes reductores para remediar este tipo de sitios contaminados.

OBJETIVO

El objetivo general del proyecto fue comparar el uso de distintos residuos orgánicos (líquidos y sólidos) sobre la eficiencia de reducción de Cr(VI) a Cr(III) de un residuo peligroso proveniente de la planta “Cromatos de México”.

METODOLOGÍA

Se obtuvieron 2 muestras de residuos peligrosos de la exfabrica de “Cromatos de México”. La muestra A se tomó mediante un muestreo a juicio constituida de residuo mineral, escoria y suelo contaminado. La muestra B proviene de una muestra simple de suelo contaminado, también obtenida mediante un muestreo a juicio. Ambas muestras colectadas fueron homogenizadas y tamizadas a un tamaño de partícula ≤ 2 mm.

Los residuos orgánicos utilizados se clasificaron por su estado físico en dos grupos: residuos líquidos orgánicos y residuos sólidos orgánicos. En el primer grupo se evaluaron lixiviados generados en sitios de disposición final de residuos sólidos urbanos y suero láctico. En el segundo grupo, residuos de limón, de agave tequilero, lodos de planta tratadora de aguas residuales y composta. Inicialmente se realizó la caracterización de los residuos analizando los siguientes parámetros: concentración de Cr(VI) [ppm], pH, Eh , densidad, humedad y materia orgánica.

Se prepararon tres (3) mezclas de residuo orgánico/residuo peligroso en relaciones volumen/peso (v/w) o peso/peso (w/w) de 0.25, 0.5 y 1. Los experimentos se realizaron tomando como base 20g de residuo peligroso, las mezclas se realizaron manualmente con una espátula de acero inoxidable en un vaso de precipitados, las mezclas se deshidrataron a 45 °C durante 24 horas. Se analizó el contenido de Cr(VI) [ppm], pH y Eh antes y después del tratamiento. Cada experimento se realizó por duplicado. Al experimento con composta se le adicionó el 5 % de humedad para que se llevara al cabo la reacción de reducción.

Los siguientes parámetros analíticos fueron detectados: La extracción de Cr(VI) se realizó por digestión alcalina de acuerdo al método EPA-3060A y la cuantificación por el método EPA-7196. La densidad se midió por gravimetría. El pH se determinó con un potenciómetro digital (Oakton Instrument) y un electrodo de Calomel (Eutech pH instrument). El Eh se determinó con un potenciómetro digital (Oakton Instrument) y un electrodo de Ag, AgCl, ORPelect SJSE, RX115, 3FT+. El contenido de humedad fue detectado por gravimetría a 120 °C durante 2 horas y el contenido de materia orgánica por diferencia de peso a 600 °C durante 6 horas en mufla.

RESULTADOS

Los suelos contaminados por Cr (VI) presentaron un bajo contenido de humedad $< 3\%$ y un pH alcalino debido posiblemente a la presencia de carbonatos o bicarbonatos (tabla 1). Se observó una apariencia arenosa, la cual confirma su bajo contenido de materia orgánica. El potencial óxido-reducción de 38.20 y 34.5 mV para cada muestra (A y B respectivamente) indica que es un material con un elevado potencial oxidante debido a su alto contenido de Cr(VI).

Tabla 1 Características del suelo contaminado

Característica	Muestra A		Muestra B	
	Promedio \pm desviación estándar		Promedio \pm desviación estándar	
Densidad (g/cm ³)	1.62 \pm 0.02		1.37 \pm 0.01	
Humedad (%)	1.95 \pm 0.51		2.8 \pm 0.99	
Materia orgánica (%)	3.56 \pm 0.26		6.15 \pm 0.35	
pH	10.32 \pm 0.02		9.53 \pm 0.01	
Eh (mV)	38.20 \pm 2.03		34.50 \pm 1.26	
Cr ⁶⁺ (mg/kg)	12,768.90 \pm 681.38		6889.50 \pm 690.54	

La tabla 2 muestra las eficiencias de reducción, así como el pH y Eh alcanzadas por varios tipos de residuos orgánicos evaluados. Comparando los residuos líquidos, el suero láctico mostró una mejor capacidad para reducir el Cr (VI) que los lixiviados, sin embargo su eficiencia de reducción con un valor de 17% fue muy baja.

En el caso de los residuos sólidos, se observó que la mejor eficiencia de reducción la obtuvo el residuo de limón, el cual alcanzó una eficiencia alta mayor al 80%, mientras que el uso de composta alcanzó únicamente el 67%. Para el experimento con composta que logró una eficiencia de reducción de 67%, se utilizó la muestra B (ver tabla 1) de residuo peligroso, la cual contenía una menor concentración de Cr (VI). Se ha reportado que el bagazo de agave tequilero tiene capacidad reductora por su contenido residual de azúcares, sin embargo en nuestro ensayo mostró ningún potencial reductor. De igual manera el lodo de planta tratadora de aguas residuales con 8% tampoco mostró un potencial prometedor de reducción del Cr (VI).

El alto potencial de reducción observado en los residuos de limón se deben a sus características ácidas y a su contenido remanente tanto de fructosa, lignina, pectina, ácido cítrico y ascórbico, siendo el ácido ascórbico, el principal agente reductor.

Tabla 2 Características de los residuos orgánicos y la eficiencia de reducción de acuerdo a la relación de mezcla

Residuo orgánico utilizado	pH		Eh (mV)		Eficiencia de reducción (%) (relación v/w, w/w)		
	Inicial	Final	Inicial	Final	0.25	0.5	1
Suero láctico	3.54	8.25	4.5	98.25	*	9.22	16.92
Lixiviado	8.76	9.67	-12	145.15	*	*	7.92
Residuos de agave tequilero	6.57	9.12	98.45	228.45	*	*	*
Lodos de planta tratador de aguas residuales	3.54	8.41	3.45	47.21	*	*	8.24
Residuos cítricos	3.13	9.7	181.18	-71.5	29.79	68.00	84.21
**Composta	7.92	8.33	84.8	63.8	34.33	52.22	67.05

*Datos de Cr(VI) que caen dentro de la desviación estándar de la muestra problema.

** Contenido inicial de Cr(VI) de 6889.50 ± 690.54 (mg/kg)

De todos los residuos orgánicos evaluados la mayor eficiencia de reducción se obtiene con la relación 1, que significa 50% de residuos peligrosos mezclado con 50% de residuos orgánico., Con esta mezcla se alcanzaron las eficiencias más altas en todos los experimentos.

En la tabla 2 también se muestra el pH y Eh inicial y final de los tratamientos para la mezcla relación de 1. En todos los casos se obtuvo un pH final alcalino, mientras que el potencial oxido-reducción (Eh) fue diferente para cada tratamiento. En el caso de residuos de limón, en el cual se alcanzó la mayor eficiencia de reducción se obtuvo un potencial negativo, esto es indicativo del estado de oxidación del Cr. De acuerdo al diagrama pH – Eh del compuesto (Figura 1), entre mayor pH y menor Eh, se encuentra como hidróxido de cromo, el cual es muy poco soluble lo que disminuye el riesgo de intoxicación con Cr.

CONCLUSIONES

De todos los residuos orgánicos evaluados, los residuos de limón presentaron la mayor eficiencia de reducción de cromo del 84% para una muestra con 12,000 ppm de Cr(VI) inicial. El uso de la composta demostró ser un buen agente reductor alcanzando un porcentaje de reducción del 67% inicial a una relación de 1 (suelo/composta). El suero láctico, lixiviados, residuos tequileros y los lodos de tratamiento presentaron bajas eficiencias de reducción, menores al 17%.

Sin embargo, la desventaja en un futuro uso de esta tecnología será la adición extra de masa que representa un incremento de volumen de 50% de los residuos tratados. Si bien el uso de residuos cítricos como agente reductor ofrece buenos resultados de reducción de Cr(VI), su aplicación es más factible en sitios con menores volúmenes de residuos y de menor concentración de cromo, que en el caso de “Cromatos de México”.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JJEMBA P.K. (2005) Bioavailability of metals and metalloids in terrestrial environments. In Heavy metal contamination of soil: problems and remedies, Ahmad I., S. Hayat, J. Pichtel (Eds), Science Publishers, Inc, USA, pp 25-41.
2. KIM, C., ZHOU, Q., DENG, B., THORNTON, E. & XU, H. (2001) Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: Stoichiometry and Kinetics. Environ Sci. Technol. 35: 2219-2225.
3. KOZUH, N., STUPAR, J. AND GORENC, B. (2000) Reduction and Oxidation processes of chromium in soils. Environ Sci. Technol., 34, 112-119.

4. LANGARD, S. (1990) One hundred years of chromium and cancer: A review of epidemiological evidence and selected case reports. *Am. J. Ind. Med.*, 17:189-215
5. PROCTOR, D.M., OTANI, J.M., FINLEY, B.L., PAUSTENBACH, D.J., BLAND, J.A., SPEIZER, N. AND SARGENT, E. V. (2002) Is hexavalent chromium carcinogenic via ingestion? A weight-of-evidence review. *J. of Toxicol. and Environ. Health*. 65: 701-746
6. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USA EPA). (2000) In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium. Technical resource guide. Office of research and development. Report: EPA 625/R-00/004. 84 pp.