



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*“REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE UTILIZANDO UN
SISTEMA DE FILTRACIÓN CON α -ALÚMINA”*

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

FABIOLA GLORIAS GARCÍA

DIRIGIDA POR:

**DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ
DR. VICTOR VARELA GUERRERO
DRA. GABRIELA ROA MORALES**

TOLUCA, MÉXICO, AGOSTO 2014





UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 299/2014

Toluca, México, 23 de junio de 2014

P. DE MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES
FABIOLA GLORIAS GARCÍA
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

FIRMA

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz
PRESIDENTE

Dra. Patricia Balderas Hernández
SECRETARIO

Dr. Victor Varela Guerrero
PRIMER VOCAL

Dra. Gabriela Roa Morales
SEGUNDO VOCAL

Dr. José Antonio Barrios Pérez
TERCER VOCAL

Dr. Fernando Ureña Nuñez
SUPLENTE

Dr. Gonzalo Martínez Barrera
SUPLENTE

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"


M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



c.c.p. Archivo

www.uaemex.mx

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Toluca • Toluca Estado de México
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • fquim@uaemex.mx

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Materiales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM a través del Proyecto CONACyT. 153828.

En el área de desarrollo de Calidad Ambiental en la Línea de investigación de tratamiento de aguas residuales industriales y control de la contaminación.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química.

Al Posgrado en Ciencias Ambientales, en especial a la Dra. Patricia Balderas Hernández y al Lic. Juan José Millán, por todo el apoyo.

Al laboratorio de Materiales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, en especial a Nancy por su amistad y su trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante los estudios de Maestría. (482043)

A mis asesores: Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz, Dr. Víctor Varela Guerrero y la Dra. Gabriela Roa Morales, por todas sus enseñanzas, por su apoyo en mi formación y en la realización de esta investigación.

A mis compañeros de la Maestría en Ciencias Ambientales.

DEDICATORIAS

Al creador de todas las cosas, el que me ha dado fortaleza para continuar cuando he estado desanimada; que ha levantado mis alas como las águilas y me tiene en el hueco de su mano, dedico primeramente mi trabajo a Dios.

A mi esposo Mike que ha sido el motor fundamental para seguir adelante y a mi princesita Ximena que me ha dado una sonrisa y me llena de inspiración.

A mis padres que siempre me impulsan a seguir adelante y a mis hermanas Erika y Priscila por su apoyo y amor incondicional.

A Lupita que gracias al apoyo de cuidar y velar por mi hija me dio la tranquilidad de irme cada mañana.

A mis maestros que en este andar por la vida, influyeron con sus lecciones y experiencias en formarme como una persona de bien y preparada para los retos que pone la vida, a todos y cada uno de ellos les dedico cada una de estas páginas de mi tesis.

Claudia, Nora, Deisy y Tere gracias por sus consejos y ayuda en el laboratorio, por todos los momentos agradables que pasamos y por hacer cada día más alegre trabajando por la ciencia.

A todos mis amigos de la Maestría en Ciencias Ambientales en especial a Iliana, Karla, Jocksan e Itzel, por brindarme su amistad y por su gran apoyo en esta grandiosa etapa, por sus consejos, comentarios y sugerencias.

RESUMEN

El cromo hexavalente es difícil de retirar de las aguas residuales industriales, debido a la solubilidad y la naturaleza aniónica de éste. Típicamente la remoción de Cr(VI) se realiza por reducción a Cr(III) , debido a que la precipitación y la adsorción requieren múltiples etapas, reactivos y presentan un inconveniente por la generación de lodos. En este proyecto, se evaluó un disco sinterizado de α -alúmina como un único absorbente para hacer pasar una solución de Cr(VI). Este disco fue lo suficientemente poroso para filtrar muestras de 20 mL aproximadamente unos 3 segundos usando vacío. Una sola pasada a través del disco redujo el [Cr(VI)] en un 10-20%, pero haciendo pasar la solución a través del disco cinco veces se eliminó hasta un 80% en muestras de 130 mg/L y alrededor de 50% para concentraciones mucho más altas . Las cinco filtraciones a través del disco tomaron menos de un minuto. En cada paso a través del disco se caracterizó su absorbancia en UV-vis donde se mostró que la concentración de Cr(VI) (por el método difenilcarbazida) disminuyó, y el pH aumentó ligeramente. El patrón de difracción de rayos X no mostró ningún cambio en la estructura cristalina de la alúmina, pero el SEM / EDS identificó cromo sobre la superficie. Además de confirmar el cromo en la superficie de la alúmina, los espectros de XPS mostraron un cambio en la energía de enlace del aluminio, lo cual es consistente con la formación de complejos. El sistema fue rápido y eficaz (en serie), por lo que puede ser aplicable en el tratamiento de aguas residuales industriales.

ABSTRACT

Hexavalent chromium is challenging to remove from industrial wastewater due to the solubility and anionic nature of the chromates. Cr(VI) is typically removed by reduction to Cr(III), then precipitation or adsorption, which requires multiple steps, bulk reagents, and generates sludge. In this project, we have evaluated a sintered alumina disk as a single step sorbent for Cr(VI). The disk was porous enough that 20 mL samples passed through in about 3 seconds using light vacuum. A single pass through the disk only reduced the [Cr(VI)] by 10-20%, but by passing the solution through the disk five times up to 80% was removed in samples with 130 mg/L and up to around 50% for higher concentrations. The five passes through the filter disk took less than a minute. On each pass through the disk, the characteristic chromate UV-vis absorbance decreased, the Cr(VI) concentration (by the diphenylcarbazide method) decreased, and the pH rose slightly. The XRD pattern showed no change in the crystal structure of the alumina, but the SEM/EDS identified chromium on the surface. In addition to confirming chromium on the surface of the alumina, the XPS spectra showed a change in the binding energy of the aluminum, which is consistent with complexation. The system was fast and effective (in series), so it might be applicable to industrial wastewater treatment.

Contenido

1. ANTECEDENTES	3
1.1 Contaminación del agua	3
1.2 Contaminación del agua por metales pesados	6
1.3 Contaminación de agua por cromo	6
1.3.1 Generalidades del cromo	6
1.3.2 Distribución del Cr(VI) en el Medio Ambiente	7
1.3.3 Distribución de las especies de cromo en el agua	8
1.3.4 Toxicidad del cromo	11
1.4 Tratamiento de las aguas residuales	13
14.1 Tratamientos tradicionales para la eliminación de Cr(VI)	14
1.5 Sorción para la eliminación de Cr(VI)	16
1.5.1 Sorción	16
1.5.2 Tipos de adsorbentes	18
1.5.3 Factores que afectan la sorción de metales	18
1.5.3.1 Efecto del pH	18
1.5.3.2 Efecto de la concentración de la biomasa	18
1.5.3.3 Efecto de la concentración del ion metálico	19
1.5.3.4 Efecto de la temperatura	19
1.5.4 Materiales usados para la remoción de Cr(VI)	19
1.5.5 Modelos cinéticos de adsorción	20
1.5.5.1 Modelo de Pseudo-primer orden	20
1.5.5.2 Modelo de Pseudo-segundo orden	21
1.5.5.3 Modelo de Elovich	22
1.5.5.4 Modelo de Langmuir	23
1.5.5.5 Modelo de Freundlich	24
1.5.5.6 Brunauer-Emmet y Teller (BET)	24
1.6 Método colorimétrico para determinación de Cr(VI)	25
1.7 Minerales de arcilla y óxidos	25
1.7.1 α - Alúmina	26
1.8 Técnicas de Caracterización de los soportes	29
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	33

3. JUSTIFICACIÓN	34
4. HIPÓTESIS	35
5. OBJETIVOS	35
6. METODOLOGÍA	36
6.1 Diagrama de Bloques	36
6.2 Elaboración de los discos de α -alúmina.	37
6.3 Caracterización del disco	37
6.4 Preparación de las soluciones de Cromo	37
6.5 Experimento de filtración en continuo de la solución Cr(VI)	37
6.6 Cinética de adsorción	38
6.7 Punto de saturación de Cr(VI) en los discos de α -alúmina	38
7. RESULTADOS	40
7.1 Carta de envió	40
7.2 Artículo	41
8. CONCLUSIONES	51
9. RECOMENDACIONES	52
10. LITERATURA CITADA	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cuencas con sitios de monitoreo con clasificación fuertemente contaminado para DBO ₅ , DQO y/o SST, 2009	4
Figura 2. Distribución de los volúmenes concesionados para usos agrupados consuntivos 2009.	5
Figura 3 Distribución de especies de Cr(VI) 1M	8
Figura 4 Distribución de especies de Cr(VI) 10mM	9
Figura 5. Distribución de especies de Cr(VI)	10
Figura 6. Diagrama de zonas de predominio de las especies químicas de Cr(III) en función del pH en solución acuosa.	16
Figura 7. Cinética de equilibrio entre el soluto y sorbente	22
Figura 8. Estructura del corindón	27

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles de Cr(VI) a nivel internacional	12
Tabla 2. Límite máximo permisible de Cr(VI) en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales	13
Tabla 3. Tecnologías convencionales para la eliminación de metales de efluentes	14
Tabla 4. Materiales usados para remoción de Cr(VI)	19

1. ANTECEDENTES

INTRODUCCION

El incremento del uso de metales y sustancias químicas en los procesos industriales ha resultado en la generación de grandes cantidades de efluentes que contienen altos niveles de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Metcalf y Eddy, 2003), los cuales ocasionan daños severos a la salud y el medio ambiente debido a que no son biodegradables, poseen alta toxicidad a bajas concentraciones y tienen la capacidad de bioacumularse en los organismos que los ingieren (Bayramoglu y Arica, 2008). Por otro lado el cromo hexavalente se encuentra dentro de la lista de contaminantes tóxicos prioritarios definidos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos "EPA"(Greenwood y Earnshaw, 1998).

La preocupación por la contaminación ambiental ha fomentado la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normatividad cada vez más estricta para que los procesos industriales a través de tecnologías limpias logren disminuir los niveles de contaminantes en los efluentes. Sin embargo, en la mayoría de las empresas todavía se generan aguas residuales con concentraciones de sustancias contaminantes de consideración ya que los métodos de tratamiento son económicamente poco viables y tienen baja efectividad.

La contaminación del agua por Cr(VI) se debe a los efluentes industriales no tratados, generados por la industria metalúrgica, la fabricación de cromados, el curtido de pieles, la galvanoplastia, la conservación de madera, la preparación de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor, la minería, la producción de cemento, colorantes, pinturas y material fotográfico (Costa,2003; Graham y Farmer, 2007)

Este proyecto de investigación muestra el desarrollo de una metodología experimental para la adsorción de cromo hexavalente empleando un sistema de filtración con α -alúmina. El proceso de filtración en continuo se llevó a cabo haciendo pasar por un disco de α -Alúmina la solución con Cr(VI) cinco veces, donde se obtuvo un proceso extremadamente rápido, simple, y eficaz para la eliminación de Cr(VI) obteniendo remoción hasta de 80% para una solución de 130 mg/L. Por ello, se propone el uso de una nueva tecnología para la remoción de Cr(VI) y de oxianiones en aguas residuales industriales ya que estas filtraciones duraron menos de un minuto.

1. ANTECEDENTES

1.1 Contaminación del agua

La contaminación del agua es causada principalmente por las actividades antropogénicas, este es un fenómeno ambiental de importancia, ya que comienza a desarrollarse desde los primeros intentos de industrialización, para transformarse luego en un problema tan habitual como generalizado. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el agua está contaminada cuando su composición o condición se ve alterada de modo que resulte menos apta para todas las funciones y propósitos para los que sería apropiada en su estado natural. Esta definición incluye alteración de sus propiedades físicas, químicas y biológicas debido a la descarga de sustancias líquidas, gaseosas o sólidas que puedan producir molestias o conviertan esta agua en un peligro para la salud o bienestar humano. También se extiende a aquellas actividades que impidan su uso doméstico, comercial, industrial, agrícola o recreativo. (Metcalf y Eddy, 2003).

Actualmente este es uno de los recursos más contaminados y genera un serio problema ambiental, el cual no es solo asunto gubernamental, sino responsabilidad de todos ya que la industria genera productos que van contaminando los cuerpos de agua y es justo que se repare, además las sociedades modernas son demandantes de bienes y servicios que implican el uso de grandes cantidades de agua.

En México a partir de la década de los setenta, ha aumentado sustancialmente el número de acuíferos sobreexplotados. En el año 1975 eran 32 acuíferos, 80 en 1985, y 100 acuíferos sobreexplotados al 31 de diciembre del 2009. De los acuíferos sobreexplotados se extrae el 53.6 % del agua subterránea para todos los usos (CNA, 2011).

En nuestro país la evaluación de la calidad del agua se lleva a cabo utilizando tres indicadores: la Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO_5) en 605 sitios de monitoreo, la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en 647 sitios y los Sólidos Suspendidos Totales (SST) en 744. Dando como resultado 21 sitios fuertemente contaminados como se muestra en la Figura 1 (CONAGUA, 2010).

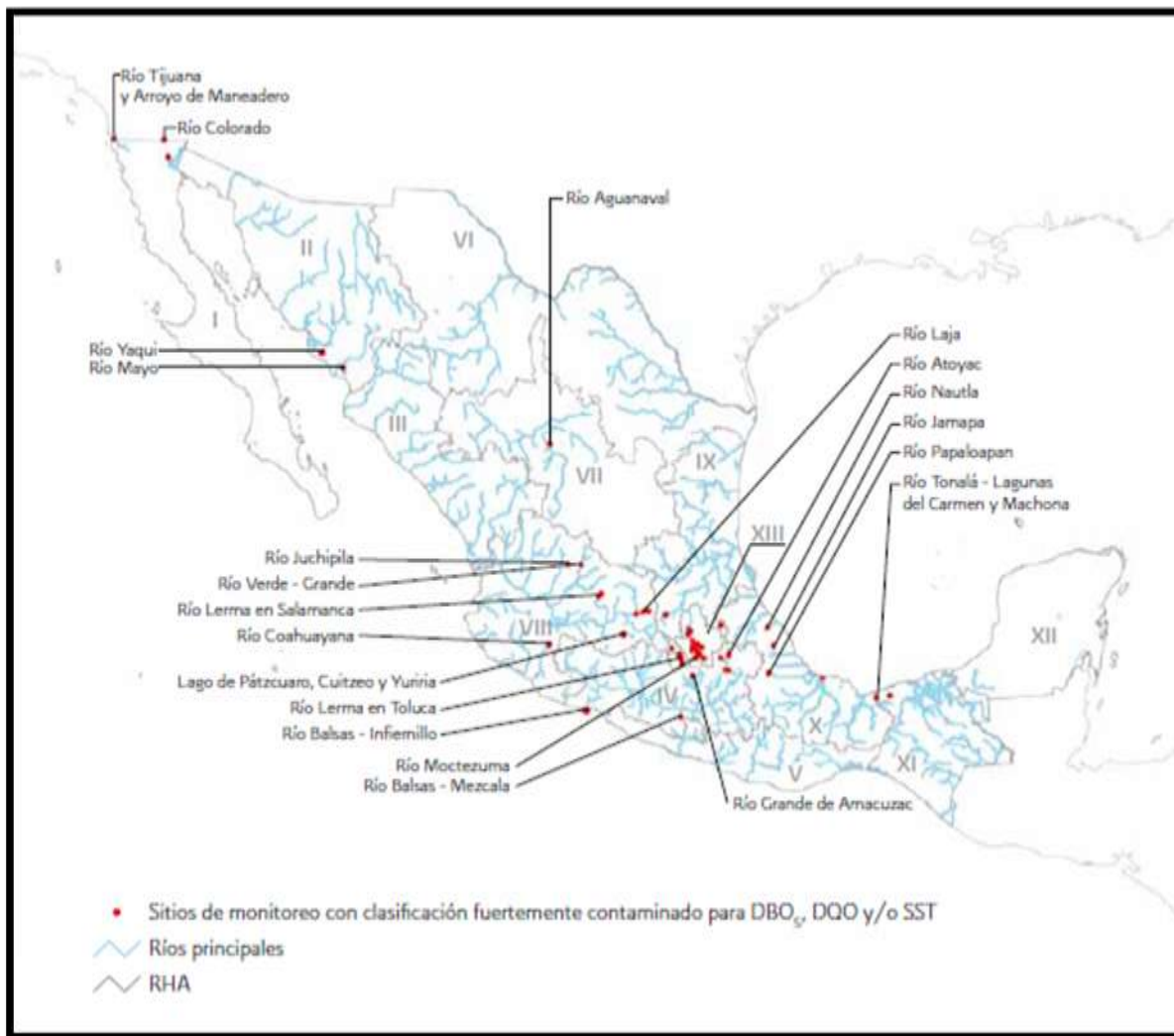


Figura 1. Cuencas con sitios de monitoreo con clasificación fuertemente contaminado para DBO_5 , DQO y/o SST, 2009 (CONAGUA, 2010)

La contaminación de los cuerpos de agua es producto de las descargas de aguas residuales sin tratamiento, ya sea de tipo doméstico, industrial, agrícola, pecuario o minero. A finales del año 2009, el 63 % del agua utilizada en el país para usos consuntivos provino de cuerpos superficiales (ríos, arroyos y lagos), mientras que el 37% restante de fuentes subterráneas (acuíferos). En el 2010 han reportado, que el agua superficial concesionada creció 15%, en tanto que la subterránea se incrementó en 21 % (CNA, 2011).

Si bien la industria consume 4.1 % del agua total (164.6 km³ anuales), la actividad con mayor volumen de descarga es la acuicultura, seguida por la industria azucarera, la petrolera, de servicios y la química. Donde la industria petrolera y química son las que producen los contaminantes de mayor impacto ambiental. Como se muestra en la figura 2 el sector industrial compite por el uso del agua con otros sectores productivos, particularmente con el agrícola (CONAGUA, 2011).

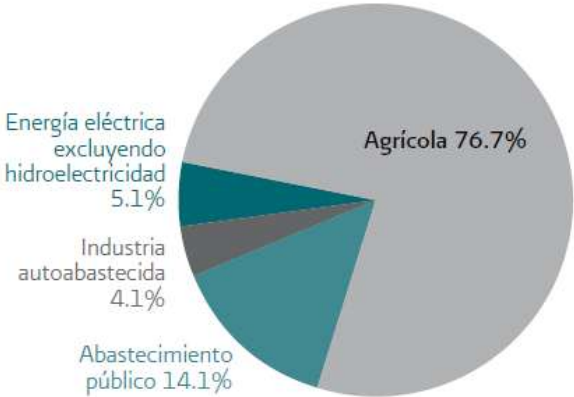


Figura 2. Distribución de los volúmenes concesionados para usos agrupados consuntivos 2009. (CONAGUA, 2011)

La sobreexplotación de los acuíferos ha ocasionado también el deterioro de la calidad del agua, sobre todo por intrusión salina y migración de agua fósil (la que de manera natural, después de siglos, puede contener sales y minerales nocivos para la salud humana) inducidas por los efectos del bombeo y por contaminación difusa producida en las ciudades y zonas agrícolas. Por otra parte, el monitoreo de la calidad de los acuíferos es escaso y poco confiable (Carabias, 2005).

Los contaminantes pueden encontrarse en forma disuelta o en suspensión, y por su naturaleza química ser orgánicos o inorgánicos, además dependiendo del efluente se pueden encontrar modificaciones organolépticas, de pH, presencia de materia orgánica, grasas, sólidos en suspensión, material coloidal, trazas de metales pesados, contaminantes orgánicos especiales, etc.

1.2 Contaminación del agua por metales pesados

El término “metal pesado”, no tiene una base científica rigurosa o una definición química. Aunque muchos de los elementos que se enlistan en el término “metal pesado” tienen una gravedad específica mayor que cinco, existen diversas excepciones a esta regla. Estrictamente, y desde el punto de vista químico, los metales pesados están constituidos por elementos de transición y post-transición incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio. Por otro lado, estos elementos se presentan en diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua (INE, 2009).

La presencia de metales pesados en solución acuosa representa un serio peligro para la salud humana ya que muchos de estos metales son tóxicos. De acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés), incluyen a los siguientes elementos: arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo. (Greenwood y Earnshaw, 1998)

Estos metales pesados son emitidos al medio ambiente por fuentes naturales como las erupciones volcánicas y fuentes antropogénicas tales como las descargas de aguas residuales industriales y municipales. Entre los principales metales tóxicos destacan el plomo, cadmio, cromo y mercurio (Leyva *et al.* 2008).

Por otro lado la presencia de metales pesados en el ambiente acuático causa severos daños a su ecosistema, ocasionando que el proceso de purificación decaiga. Aunado a lo anterior las sales de estos metales pesados son solubles en agua y por consecuencia no pueden ser separadas por métodos ordinarios (Campos, 2008).

1.3 Contaminación de agua por cromo

1.3.1 Generalidades del cromo

El cromo es un elemento metálico de amplia distribución en la naturaleza. Ocupa el cuarto lugar entre los 29 elementos biológicamente más importantes de la corteza terrestre. Su estado de oxidación más alto es el +6, aunque estos compuestos son muy oxidantes. Los estados de oxidación +4 y +5 son

poco frecuentes, mientras que los estados más estables son +2 y +3. También es posible obtener compuestos en los que el cromo presente estados de oxidación más bajos, pero son bastante raros.

El cromo se comporta en dos formas diferentes al ponerse en contacto con el ser humano. El cromo (III) es un oligoelemento, indispensable para procesos bioquímicos y fisiológicos necesarios para la vida, específicamente tiene acciones en el metabolismo de la glucosa, el colesterol y los ácidos grasos, además de desempeñar un papel muy importante en diferentes reacciones enzimáticas. El cromo (VI) es un elemento altamente tóxico para el ser humano y está clasificado por la IARC (International Agency for Research on Cancer) en el grupo I (cancerígeno comprobado en humanos) ya que en exposición ocupacional produce cáncer en el sistema respiratorio.

Como producto mineral primario el Cr(VI) es explotado en forma de cromita (FeCr_2O_4), el cual es el mineral más abundante (Volke, *et al*; 2005) que se encuentra principalmente en el sur de África (con el 96% de las reservas mundiales), Rusia y Filipinas. Fuentes menos comunes incluyen crocoíta, PbCrO_4 . La esmeralda y rubí, piedras preciosas, deben su color a las trazas de Cromo(VI). (Mohan y Pittman, 2006)

El Cr(VI) es un metal que se utiliza ampliamente en metalurgia para aportar resistencia a la corrosión y un acabado brillante. El cromo metálico se utiliza para la fabricación de acero, en tanto que el cromo hexavalente y trivalente se usan para cromados, fabricación de pinturas y pigmentos, curtido de cueros, en torres de refrigeración de purga, chapado, galvanoplastia, anodización, baños, agua de lavado, como catalizadores y conservador de madera (Mohan y Pittman, 2006; Stoeppler, 1992).

1.3.2 Distribución del Cr(VI) en el Medio Ambiente

La mayoría de las especies de Cr(VI) en sistemas acuáticos son de alta toxicidad a niveles traza y además son solubles en toda la gama de pH, estas condiciones también pueden variar por la temperatura del agua. Pero en presencia de materia orgánica oxidable y en condiciones normales, se reducen rápidamente a compuestos de Cr(III) más estables y menos solubles (Nriagu and Nieboer, 1998).

La movilidad del Cr(VI) en el suelo va a depender del pH de éste, ya que en suelo ácido se disuelve y se vuelve disponible, provocando su migración a cuerpos de agua subterránea. Esta movilidad en el suelo va a depender de la capacidad de adsorción y reducción de éste, así como de la composición química, de su porosidad y su uso. Por ejemplo, un suelo rico en materia orgánica, es capaz de retener a los metales, pero en suelo donde se abusa del uso de fertilizantes a base de amonio o abonos fosfatados, ocasiona que se acidifique, incrementando el ingreso de Cr(VI) al suelo.

Por otro lado, puede ocasionarse que algunos compuestos de cromo, depositados en el suelo, se difundan en el aire debido a la erosión del mismo y migren a cuerpos de agua superficial.

1.3.3. Distribución de las especies de cromo en el agua

En sistemas acuosos, la formas más predominantes de este compuesto son Cr(VI) y Cr(III). En solución el cromo hexavalente existe como bicromato (HCrO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}), y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). La proporción de cada ión depende del pH como se puede apreciar en la figura 3. A pH neutros y alcalinos el cromato es la forma predominante, conforme disminuye el pH la concentración de hidrocromato aumenta, mientras que a pH bajos la especie dominante es el dicromato. Esto se observa en la figura 3 y 4.

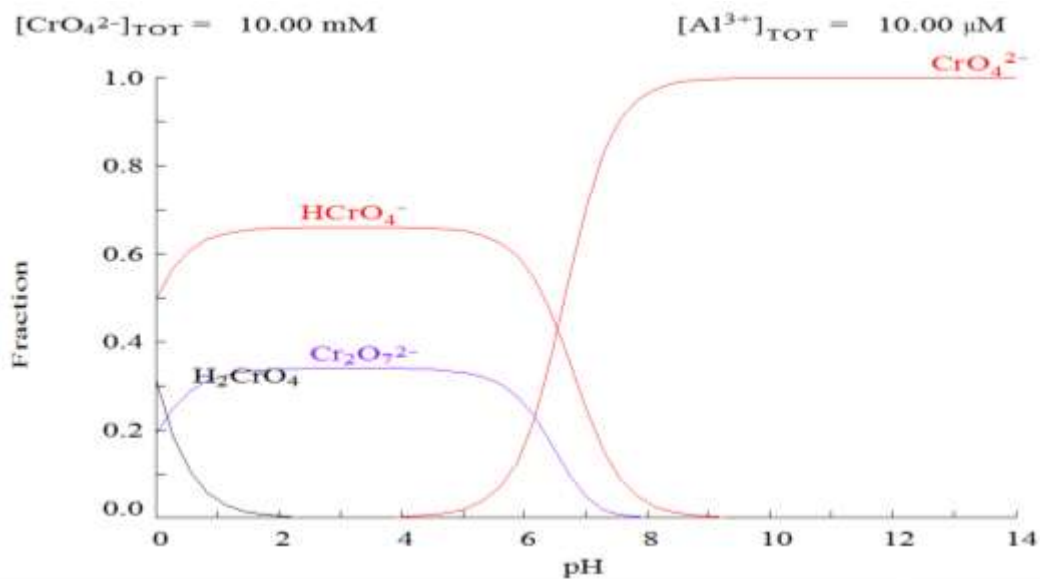


Figura 3. Distribución de especies de Cr(VI). (Medusa, 2014)

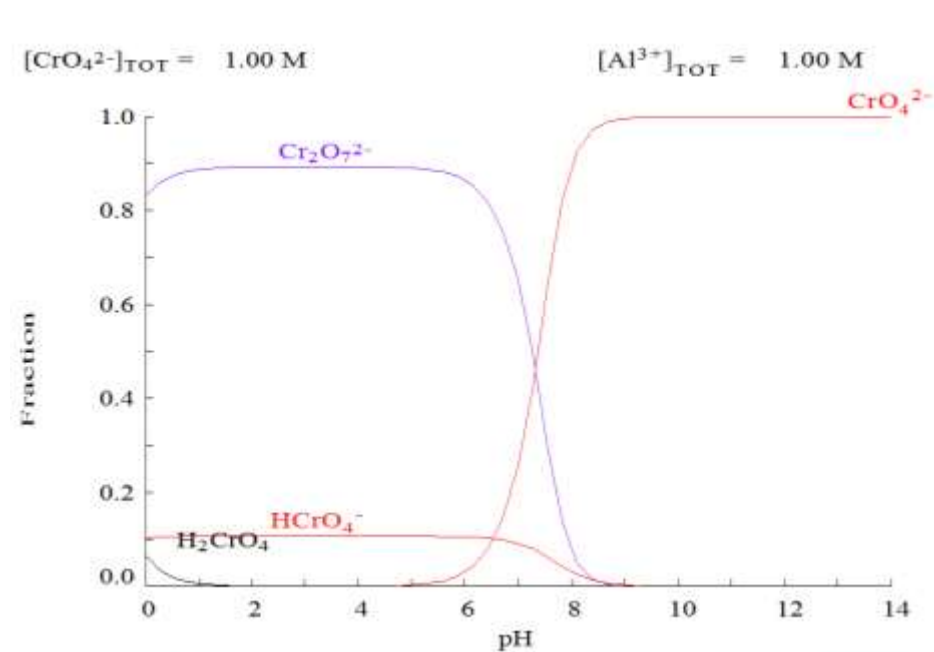


Figura 4.Distribución de especies de Cr(VI). (Medusa,2014)

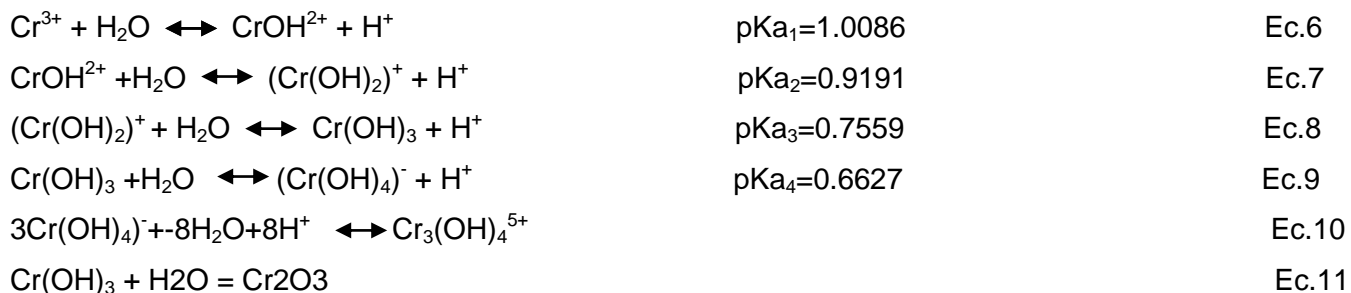
En agua superficial imperan las condiciones oxidantes en donde se suministra oxígeno de la atmosfera el cual es consumido por reacciones de oxidación lo que permite que estos oxianiones se encuentren en equilibrio HCrO_4^- y CrO_4^{2-} y sean dependientes de pH como se muestra en la ecuación 1. En donde a pH bajo encontramos HCrO_4^- y a pH altos la concentración de H^+ disminuye y la reacción se desplaza a la derecha, en donde predomina la especie CrO_4^{2-} (Lugo, 2011).



Hidrólisis básica



En general los compuestos de cromo trivalente que se forman entre un valor de pH de 0 a 6.3 son solubles y tienen cargas positivas (cationes), los compuestos formados entre un valor de pH de 6.3 y 10.3, son insolubles y no tienen carga (neutro), mientras que los compuestos formados a un valor de pH mayores de 11.5, son solubles y tienen cargas negativas (aniones) (Guertin J, 2005). Como se muestra en las siguientes reacciones del Cr(III) también depende del pH (Lugo, 2011).



Es importante remarcar que el Cr(III) puede formar complejos orgánicos altamente solubles y particularmente en condiciones ácidas. En la figura 5 podemos observar las zonas de predominio de estos complejos.

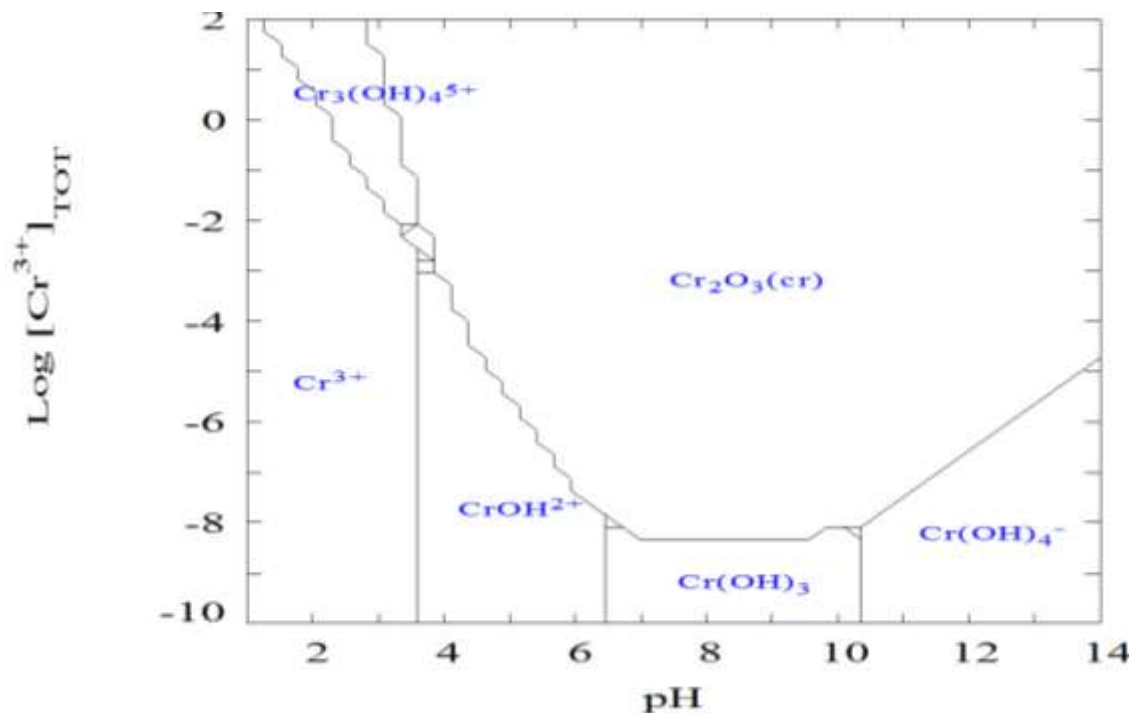


Figura 5. Diagrama de zonas de predominio de las especies químicas de Cr(III) en función del pH en solución acuosa.(Medusa,2014)

1.3.4 Toxicidad del cromo

Los efectos tóxicos del cromo dependen de su forma química, solubilidad, valencia y concentración. Está reportado que todos los compuestos de cromo son tóxicos, sin embargo, el más tóxico y carcinogénico es el Cr(VI).

El Cr(VI) es muy soluble y tóxico debido principalmente a sus propiedades oxidantes y penetra rápidamente a las células provocando alteraciones potencialmente cancerígenas en el ADN. Se ha encontrado que el Cr(VI) presenta una alta mutagenidad en ensayos in-vitro empleando bacterias, levaduras y células humanas” (EPA, 1998).

Otros efectos tóxicos del cromo hexavalente son:

- La respiración de niveles altos de Cr(VI) puede causar irritación del revestimiento del interior de la nariz, secreción nasal, y problemas para respirar (asma, tos, falta de aliento, respiración jadeante).
- La ingestión puede producir malestar estomacal, úlceras, convulsiones, daño del hígado, riñón, y puede aún causar la muerte.
- El contacto con la piel de ciertos compuestos de Cr(VI) puede causar ulceración de la piel.
- En animales de laboratorio expuestos al Cr(VI) también se han observado daño de los espermatozoides y del sistema reproductivo del macho.
- La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC por sus siglas en inglés) ha determinado que los compuestos de Cr(VI) son carcinogénicos en seres humanos. En trabajadores, la inhalación de Cr(VI) ha causado cáncer del pulmón. En seres humanos expuestos al Cr(VI) en el agua potable se ha observado un aumento de tumores del estómago (ATCR,2012)

Debido a los daños a la salud en específico del Cr(VI) la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés), la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA, por sus siglas en inglés), la Administración de Drogas y Alimentos (FDA, por sus siglas en inglés), la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés) y el Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH, por sus siglas en inglés) desarrollan reglamentos para este tipo de sustancias tóxicas. Las recomendaciones proveen instrucciones valiosas para

proteger la salud pública, pero no pueden imponerse por ley. En la tabla 1 se dan a conocer los límites máximos permisibles de algunas de estas instituciones.

Tabla 1 Límites máximos permisibles de Cromo a nivel internacional

ORGANIZACIÓN	CONCENTRACIÓN CROMO
EPA	La exposición a más de 1 mg/L en el agua potable durante 1 ó 10 días causará efectos adversos en un niño.
FDA	Los niveles de cromo en el agua en botella no deben exceder 0.1 mg/L.
USEPA	LMP es de 0.1 mg/L para agua potable
OSHA	Establece límites legales en el aire del trabajo de 0.0005 mg/m ³ para cromo (VI), 0.5 mg/m ³ para cromo (III) y 1.0 mg/m ³ para cromo (0) como promedios durante una jornada diaria de 8 horas.
Canadá (NHW)	LMP 0.05 mg/L para agua potable
Internacional (WHO)	LMP 0.05 mg/L para agua potable

Fuente: (ATSDR, 2008)

En México la NOM-127-SSA 2002 regula los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, en donde para el cromo total se tiene 0.05 mg/L. La NOM-002-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal. En donde para el cromo hexavalente el Límite Máximo Permissible (LMP) promedio al mes es de 0.5 mg/L y el LMP promedio al día es 0.75 mg/L.

Por otro lado la Nom-001-SEMARNAT-1996 establece los Límites Máximos Permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, cuyos parámetros se muestran en la tabla 2. Sin embargo, las regulaciones actuales pueden prevenir futuras contaminaciones y mitigar el daño causado por algunas afectaciones pasadas.

Tabla 2. Límites máximos permisibles de cromo en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales

Parámetro		Promedio Mensual mgL ⁻¹	Promedio Diario mgL ⁻¹
Ríos	Uso en riego agrícola	1	1.5
	Uso público Urbano	0.5	1.0
	Protección de vida acuática	0.5	1.0

Fuente: (NOM-001-SEMARNAT-1996)

1.4 Tratamiento de las aguas residuales

Las aguas residuales y residuos acuosos tienen una composición variada, provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas (NMX-AA-030-SCFI-2001).

Las aguas residuales contienen nutrientes (nitrógeno y fósforo) que estimulan el crecimiento de plantas acuáticas, pero también pueden contener compuestos tóxicos que pueden ser potencialmente mutagénicos o carcinogénicos. Es por ello, que es de suma importancia la remoción inmediata de dichos compuestos de las aguas residuales mediante un tratamiento, para proteger la salud pública y al medio ambiente (Metcalf y Eddy, 2003).

Existen diversos métodos de tratamiento que son aplicados a las aguas residuales (Metcalf y Eddy, 2003):

- a) Preliminar:** remoción de constituyentes como palos, arena y grasa que puede causar problemas operacionales o de mantenimiento en el sistema de tratamiento.
- b) Primario:** remoción de una porción de sólidos suspendidos y materia orgánica. En ocasiones este proceso es acompañado por la adición de compuestos químicos o filtración.
- c) Secundario:** Remoción de materia orgánica biodegradable (en solución o suspensión), sólidos suspendidos y nutrientes (N y/o P).

d) Terciarios/avanzados: Remoción de sólidos suspendidos después del tratamiento secundario mediante filtración. Incluye también la remoción de materia orgánica no biodegradable.

1.4.1 Tratamientos tradicionales para la eliminación de Cr(VI)

Varios procesos de tratamiento se han desarrollado para eliminar los metales presentes en agua residual proveniente de la industrial. Los métodos más comúnmente usados para reducir la concentración de cromo en solución acuosa son intercambio iónico sobre resinas poliméricas, adsorción, métodos químicos de tratamiento, ósmosis inversa, precipitación, tecnología de membrana y métodos electroquímicos. (Leyva *et al.*, 2000, Reyes, 2007)

El método más usado para la eliminación de metales procedente de efluentes industriales es la precipitación en forma de hidróxido, añadiendo sosa cáustica (NaOH) o cal (Ca(OH)₂) para obtener un pH alcalino. Se suelen añadir sulfato de hierro y de aluminio como coagulantes. Sin embargo el Cr(VI) es soluble y no precipita a ningún valor de pH; además que estos al final provocan un alto coste por la cantidad de lodos generados y muy poco filtrantes y la neutralización del agua después de la precipitación (Moo-Yeal, *et al.* 1998, Campos, 2006)

La necesidad de métodos de eliminación de metales económicos y efectivos ha llevado al desarrollo de nuevas tecnologías de separación. Los métodos tradicionales de tratamiento de efluentes industriales suelen tener una aplicación restringida por razones técnicas o económicas, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Tecnologías convencionales para la eliminación de Cromo(VI) en efluentes

Método	Desventajas	Ventajas
Oxidación química o reducción	Se necesitan reactivos químicos, en algunos casos sensible a la temperatura	Control de cada reacción, temperaturas bajas, costos bajos de operación, menos subproductos
Tratamientos electroquímicos	Requiere concentraciones muy diluidas, caro si se necesita acondicionamiento	Permite la recuperación de metales, el principal reactivo es el electrón, considerado

	constante, algunos electrodos se pasivan y el tiempo de tratamiento y consumo de energía aumenta	como reactivo limpio
Ósmosis inversa	Altas presiones, alto coste para el cromo, alto consumo energético, requiere mantenimiento frecuente	Efluente puro podrá ser reciclado, medianamente selectivo y tolerancia a los cambios de pH
Intercambio iónico	Sensibles a las partículas, resinas caras, en la presencia de sodio, calcio y magnesio disminuye su rendimiento, es necesario manejar los reactivos para ajustar los niveles de pH, la regeneración de éstos va de 2 a 5 horas o más.	Efectiva al poder utilizar resinas catiónicas o aniónicas y se pueden regenerar
Adsorción	Tecnología convencional Carbón activado, la capacidad de la adsorción depende del pH, es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado.	Altamente efectivo a bajas concentraciones de metal, fácil de operar, la recuperación del metal es posible, no hay cambios químicos en la composición del agua

Fuente :(Volesky, 2001; Reyes, *et al*, 2006; Lugo, 2011)

Pero debido a la ineficacia de algunos métodos comentados anteriormente se han realizado estudios para la eliminación de Cr(VI) a través de la adsorción y la bioadsorción. El carbón activo es el adsorbente más usado para eliminar impurezas de naturaleza orgánica en las aguas residuales. Su superficie no polar y su bajo coste lo han hecho el elegido para eliminar una amplia gama de

contaminantes como los aromáticos o los plaguicidas. Sin embargo, como es no-selectivo, algunos compuestos orgánicos que son típicamente inocuos, y que con frecuencia se encuentran a concentraciones más elevadas que otros contaminantes más peligrosos, pueden interferir en la eliminación de dichos contaminantes más perjudiciales. Es por este motivo que el campo de investigación sobre nuevos tipos de sorbentes tiene tanta importancia en los últimos años.

1.5 Sorción para la eliminación de Cr(VI)

1.5.1 Sorción

La sorción es un término que describe la remoción de contaminantes de soluciones acuosas. Este término incluye la adsorción, absorción e intercambio iónico. Por otro lado este mecanismo implica la transferencia de una sustancia de una fase líquida o gaseosa para acumularse en un sólido (Davis, *et al.*, 2003), como lo muestra la figura 6.

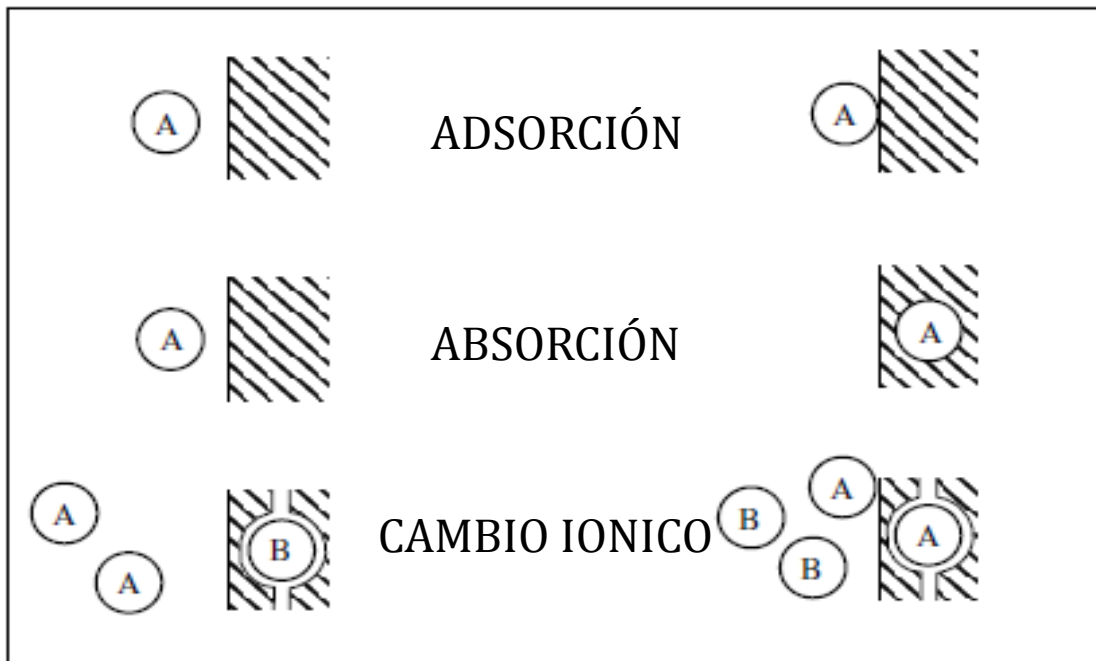


Figura 6. Diferentes procesos de sorción. (Appelo and Postma, 1993)

El proceso de sorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es, normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, por ejemplo iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio). La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. La cantidad de sorbente está dada por la cantidad de sorbato que puede atraer y retener en forma inmovilizada. (Ahalya, 2005). Los tipos de sorción que existen son: fisisorción, quimisorción e intercambio iónico.

1. Fisisorción

La especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química. La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad. El tamaño de poro determina la accesibilidad de las moléculas de sorbato a la superficie sorbente. La IUPAC reconoce en tres tipos de poros según su diámetro, los Microporos $d < 2$ nm, Mesoporos $2 < d < 50$ nm y Macroporos $d > 50$ nm.

2. Quimisorción

La especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar una especie distinta. La adsorción química es debida a fuerzas de naturaleza química, pero en este caso comparten electrones el contaminante y el sólido formando enlaces químicos.

3. Intercambio iónico

Este es el proceso donde hay una reacción entre los iones de fase líquida y de fase sólida. Esto pasa debido a que los iones que se encuentran en la superficie del sólido por fuerzas electrostáticas que se intercambian por otros iones de carga similar.

Todos estos tipos diferentes de sorción no tienen por qué darse de una forma independiente unos de otros. De hecho es sabido que en sistemas naturales se dan diversas formas de sorción en la misma superficie sólida.

1.5.2 Tipos de adsorbentes

Entre los principales tipos de adsorbentes se encuentran el carbón activado, arcillas, polímeros sintéticos, sílice, zeolitas, alúmina, entre otros. Dentro de los adsorbentes naturales o biosorbentes se hayan la cascara de naranja, hojas de almendras, cáscara de coco, de nuez, de avellana, etc. (Lesmana et al., 2009); así como bacterias, hongos, algas y levaduras (Kiran y Kaushik, 2008)

1.5.3 Factores que afectan la sorción de metales

El proceso de sorción puede ser lento o rápido, dependiendo mucho de la composición del sorbente, del adsorbato, del pH, de la temperatura y otros factores que se describen a continuación.

1.5.3.1 Efecto del pH

El efecto del pH es fundamental, principalmente cuando se adsorben especies que se ionizan en función del valor de pH del medio acuoso (Wu et al., 2008).

La tendencia general para diferentes metales y biomasa, es que la remoción decrece a pH muy bajos (1-2) y al aumentar el pH (3-5) la remoción del ion incrementa y finalmente un pH óptimo es aquel donde la retención del ion es máxima en un tiempo determinado. Cuando el valor del pH es mayor por encima del óptimo la eficiencia de la biomasa decrece. A valores bajos de pH los iones metálicos y los protones compiten por los sitios de intercambio en las paredes celulares, lo que provoca que la eficacia del proceso decaiga (Tsezos and S  ller, 1993)

1.5.3.2 Efecto de la concentración de la biomasa

Se ha determinado que la concentración en el equilibrio, la biomasa retiene más iones metálicos a una densidad de células menor que a una mayor. A concentraciones elevadas de biomasa, se presenta un efecto de apantallamiento de los sitios de intercambio por lo denso de la capa celular (Campos, 2006).

1.5.3.3 Efecto de la concentración del ion metálico

La eficiencia de la remoción es mayor a concentraciones bajas del metal en solución. El corto tiempo de contacto con la biomasa sugiere que la adsorción en las paredes de la superficie del biosorbente, es el principal mecanismo de retención. Cuando la concentración aumenta el porcentaje del ión metálico retenido disminuye (Modak y Natarajan, 1995, Lugo,2011)

1.5.3.4 Efecto de la temperatura

La adsorción e intercambio de iones son de naturaleza exotérmica y con el aumento de temperatura incrementa la eficiencia de remoción, pero las células sufren daño de manera que la retención del ion metálico disminuye dramáticamente (Modak y Natarajan, 1995, Campos,2006).

En general el aumento en la temperatura disminuye la adsorción debido a que las moléculas adsorbidas acumulan energía vibracional, aumentando las probabilidades de que sean desorbidas de la superficie. Por ello, todas las aplicaciones de interés ocurren bajo condiciones isotérmicas, usualmente a temperatura ambiente (Fontecha-Cámara et al., 2006).

La adsorción sobre carbón activado es posiblemente un proceso exotérmico, por lo que hay una mejor adsorción a bajas temperaturas; no obstante, se ha encontrado que las sustancias fenólicas son mejor adsorbidas en un intervalo de temperatura de 25 a 50 °C. Lo anterior se ve contrastado con respecto a los estudio realizado bajo condiciones anóxicas, para adsorción de fenol y *o*-cresol, ya que esta se incrementa al disminuir la temperatura. De igual modo, las sustancias húmicas, presentan una mayor adsorción al aumentar la temperatura en un intervalo de 1-41 °C (Schreiber et al., 2005).

1.5.4 Materiales usados para la remoción de Cr(VI)

Recientemente, se han estado probando una gran cantidad de materiales para remover al Cromo hexavalente de las aguas residuales como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Materiales usados para remoción de Cr(VI)

Adsorbente	Capacidad de adsorción máxima	pH	Fuente
Levadura capsulada	88% de 60mg/L	2	Carro et al;2008

<i>Cryptococcus neoformans</i>			
Carbón activado	65% 77.5 mg/L	3.6	Barkat et al; 2009
Fosfato de calcio	86% a 293 K y 29.3 a 313K con una concentración de 10^{-4} y 10^{-5} M	3-6	Granados et al, 2009
Zeolita modificada con surfactante	20% a 298K	6	Leyva,et al. 2008
γ -alúmina en presencia y ausencia de CO ₂	50% del cromo VI contenido en soluciones de concentración 10^{-4} y 10^{-5} con 5g/L de sólido	6-8	Koretsky;2011
Cascara de naranja con nano partículas de hierro	71% de cromo VI de 10 mg/L	1	López et al;2011

Cuando el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de las condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal y adsorbente, competencia con otros iones, el tamaño de partícula y la superficie de adsorción. Lo cual abre paso al uso de nuevos materiales como la α -Alúmina.

1.5.5 Modelos cinéticos de adsorción

Las cinéticas de adsorción pueden ser descritas por fenómenos como la difusión a través del adsorbente, difusión en los poros y en la superficie y adsorción poro-superficie o por alguna combinación de estos fenómenos. Para examinar el mecanismo del proceso de adsorción pueden utilizarse varios modelos cinéticos como el de pseudo primer orden, pseudo-segundo orden y modelo de Elovich.

1.5.5.1 Modelo de Pseudo-primer orden

En el modelo de pseudo primer orden, la velocidad de sorción es proporcional a la concentración del adsorbato. Si el proceso de adsorción sigue una cinética de primer orden, las constantes de sorción de

este modelo se obtienen por medio de la ecuación 12, conocida como ecuación de Lagergren (Lagergren, S., 1898), la cual está dada por:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ec.12}$$

Dónde:

k = constante cinética de pseudo-primer orden (min^{-1})

q_e = cantidad de adsorbente en el equilibrio (mg/g)

q_t = cantidad de adsorbente al tiempo t

t = tiempo (min)

1.5.5.2 Modelo de pseudo-segundo orden

En este modelo, el paso limitante de la velocidad de adsorción es la superficie del adsorbente, donde el adsorbato se remueve debido a las interacciones fisicoquímicas entre las dos fases, por lo que se considera que este modelo describe una posible quimisorción (Ho y McKay, 2003). Este modelo es usualmente representado por la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad \text{Ec.13}$$

Dónde:

q_e = cantidad de adsorbente en el equilibrio (mg/g)

q_t = cantidad de adsorbente al tiempo t

k_2 = es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden

t = tiempo (min)

1.5.5.3 Modelo de Elovich

La ecuación de Elovich presentada en 1939; explica fenómenos de adsorción química y es apropiado para sistemas con superficies adsorbentes heterogéneas; este modelo era empleado sólo en la adsorción de gases (Aharoni y Tompkins, 1970, Wu et al., 2009); sin embargo, en años recientes, se ha utilizado usado para describir la adsorción de contaminantes en solución acuosa (Wu et al., 2009, El-Naas et al., 2010). La ecuación de este modelo está dada por:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + (abt)) \quad \text{Ec.14}$$

Dónde:

q_t =Cantidad de adsorbato adsorbido

a = velocidad de adsorción (mg/g/min)

$1/b$ = parámetro relacionado al número de sitios activos para la adsorción (mg/g)

t = tiempo (min)

Para cuantificar la capacidad de adsorción de un sólido respecto al soluto de una solución, generalmente se mide en función de la diferencia de concentraciones del soluto en la solución antes de entrar en contacto con el sólido y después de haberse alcanzado el equilibrio, como se muestra en la figura 7, donde la isoterma de adsorción es la relación matemática entre la masa de soluto adsorbido y la concentración del soluto en la solución una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

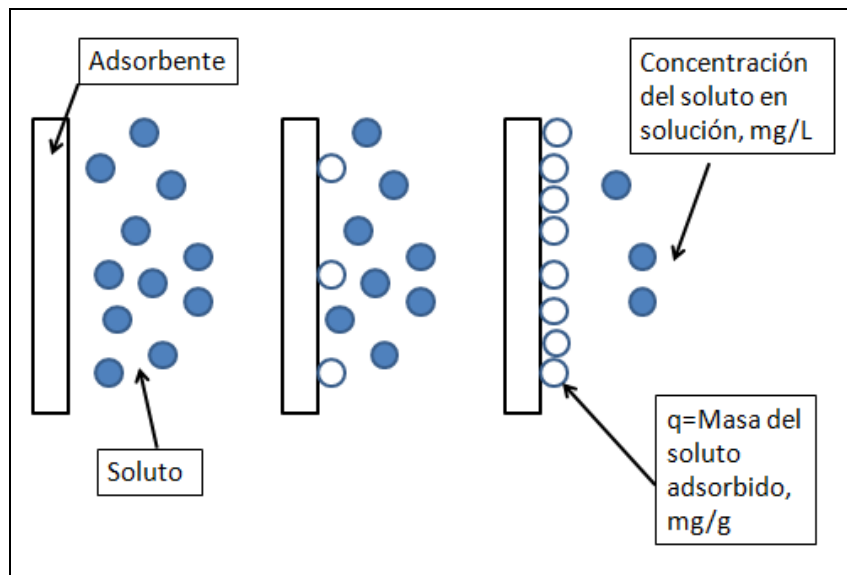


Figura 7. Cinética de equilibrio entre el soluto y sorbente

Este tipo de medición indirecta asume dos características del proceso: que los componentes de la fase líquida no disuelven el sólido adsorbedor y que el solvente no es adsorbido en una cantidad importante por el sólido, de tal manera que pudiera viciar la magnitud de adsorción que se desea establecer. Este procedimiento se lleva a cabo evidentemente a una temperatura constante o en un rango estrecho de temperaturas, sobre el cual se considera que la variación es despreciable. La curva obtenida al relacionar la cantidad de soluto por gramo de sólido adsorbedor y la concentración del soluto en la solución al alcanzar el equilibrio el proceso es denominada isoterma de adsorción

1.5.5.4 Modelo de Langmuir

Este modelo se desarrolló originariamente para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo. En este modelo la atracción entre los iones de metal y la superficie del sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el material. La principal hipótesis del modelo es que la superficie de adsorción es uniforme.

La expresión matemática de la ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = q_{max} \frac{(C_0 - b)}{(1 + (b \times C_e))}$$

Ec.15

siendo q_e la cantidad de metal retenida por parte del material (mmol metal/g sorbente), q_{max} la capacidad máxima de sorción del material (mmol metal/g sorbente), b un término relacionado con la afinidad entre el sorbente y el sorbato y C_e (mmol-de metal) la concentración de equilibrio del metal en disolución.

El cálculo de q_e se realiza con los datos experimentales según la Ecuación 7:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad \text{Ec.16}$$

donde q_t es la cantidad de metal adsorbido (mg/g de adsorbente), C_0 es la concentración inicial de la solución (mg/L) y C_e la concentración del equilibrio al tiempo t , V es el volumen de la solución (L) y w la masa de adsorbente (g).

1.5.5.5 Modelo de Freundlich

Este modelo tiene un origen empírico y, al igual que la isoterma de Langmuir, la sorción es función de la concentración de equilibrio, sin tener en cuenta la presentación de otros iones en disolución o variaciones del pH. En este caso, la superficie se supone heterogénea. La expresión empírica de la isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$q_e = K * C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec.17}$$

siendo q_e el valor de extracción de metal (mmol metal-/g biosorbente), C_e la concentración de equilibrio del metal en disolución, K una constante de equilibrio y n una constante referida a la energía de adsorción entre adsorbente y adsorbato.

1.5.5.6 Brunauer-Emmet y Teller (BET)

Su ecuación describe muy satisfactoriamente los distintos tipos de isothermas encontradas experimentalmente. La superficie que le corresponde a un gramo de adsorbente (superficie específica) puede encontrarse así:

$$S = a_m W_m N_A * 10^{-20} \quad \text{Ec.18}$$

Donde S = superficie específica (m^2/g)

a_m = capacidad de mono capa (mol/g)

W_m =superficie que ocupa una molécula en la superficie (angstroms^2)

N_A = número de Avogadro= $6.023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol

Se puede usar la isoterma de cualquier sustancia para determinar la superficie específica si se conoce la superficie que ocupa la molécula del adsorbato en un adsorbente dado.

1.6 Método colorimétrico para determinación de Cr(VI)

El método colorimétrico es útil para la determinación de Cr(VI) en agua natural o tratada en un rango de 0.1 a 1 mg/L. Este rango puede extenderse a través de una apropiada dilución o concentración de la muestra en estudio.

El Cr(VI) es determinado colorimétricamente mediante una reacción con difenilcarbazida en solución ácida. Los iones hexavalentes de cromo en medio ácido reaccionan con difenilcarbazida para formar un complejo rojo-violeta. Este complejo se forma de la siguiente manera: En primer lugar el Cr(VI) oxida la difenilcarbazida a difenilcarbazona reduciéndose éste a su vez a Cr(III). Estos iones Cr(III) se combinan con la forma enol de la carbazona formando el complejo coloreado intenso. Esta reacción permite cuantificar exactamente la cantidad de Cr(VI) presente, ya que el complejo se forma exclusivamente con las cantidades de Cr(III) y difenilcarbazona resultantes de la reacción entre el Cr(VI) y la difenilcarbazida, así, aunque existiera cromo trivalente en la solución original, éste no reaccionaría con la difenilcarbazida (no se lleva a cabo la reacción) ni con la difenilcarbazona originada por la reacción entre la DFC y Cr(VI), ya que únicamente se origina la difenilcarbazona equivalente a la transformación de Cr(VI) a Cr(III). Esta reacción es muy sensible, la absorptividad molar basada en el cromo es de 40000 L/ g*cm a 543 nm. (Lugo,2011; NMX-AA-044-SCFI-2001)

1.7 Minerales de la arcilla y óxidos

Los minerales de la arcilla y óxidos son abundantes en el ambiente acuático y terrestre. La arcilla fina y óxidos presentan grandes áreas de superficie. Hay minerales y óxidos que son adsorbentes catiónicos, aniónicos, y especies neutras de metal. También toman parte en los procesos de intercambio catiónico y aniónico. Sus capacidades de sorción, de cationes y aniones, así como propiedades de intercambio y energías de enlace son muy variables. Muchos estudios de Cr(III) y Cr(VI) separación del agua por óxidos y minerales de arcilla han sido informados (Csobán *et al*,1999, Erdem, *et al*,2005)

Benhammou et al.(2005) investigaron la adsorción de Cr(VI) en Marruecos con la estevensita. La capacidad de adsorción de estevensita se mejoró mediante la saturación con Fe(II) y la reducción con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Las isothermas de adsorción se describen por el modelo de Dubinin-Radushkevich. La capacidad de sorción para Cr(VI) aumentó de 13.7 (estevensita prima) a 48,86 mmol / kg (Modificado estevensita). Superior Cr(VI) de adsorción a bajas pH (2.0 a 5.0) se debe a la reducción de Cr(VI) a Cr(III) por Fe (II) liberados de Fe-estevensita, y la adsorción de Cr(III) en la estevensita cargado negativamente.

Khan et al.(1965) informaron la adsorción de Cr(III) y Cr(VI) sobre la bentonita. Los datos de sorción fueron interpretados en términos de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Raduskevich (D-R) ecuaciones. Lehmann et al.(2001) estudiaron sorción de cromato en solución con goetita sintética granulado de lecho empacado columnas. En donde la presencia de EDTA disminución la eficiencia de eliminación de Cr(VI) debido a la competencia de los sitios de adsorción

La bauxita es un mineral abundante, ampliamente utilizados para la producción de alúmina mediante el proceso Bayer. Erdem et al. realizó un tratamiento térmico a la bauxita para la adsorción de Cr(VI). La máxima eliminación fue de 64.9% se obtuvo a pH 2,0. A pH 2,0, las superficies fueron altamente protonadas, favoreciendo la absorción de Cr(VI) como HCrO_4^- . No obstante, los autores no lograron cuantificar la forma reducida del Cr(VI).

El óxido de aluminio se ha utilizado para la adsorción de Cr(III) en donde se analizó la superficie acomplejada para describir el comportamiento ácido-base del adsorbente y la sorción del Cr(III). La sorción aumentó con solución de pH y era dependiente de la concentración inicial de cromo. El aumento de la fuerza iónica sobre supresión de sorción sílice y sorción mejorada sobre óxido de aluminio.

1.7.1 α -Alúmina

El óxido de aluminio, Al_2O_3 , más a menudo referido como alúmina, es un importante material cerámico, que tiene muchas aplicaciones tecnológicas. Tiene varias propiedades especiales como alta dureza, inercia química, resistencia al desgaste y un alto punto de fusión. La alúmina cerámica puede retener

hasta un 90% de su resistencia incluso a 1100 °C. Debido a las excelentes propiedades cerámicas, es ampliamente utilizada en muchos materiales refractarios, adsorbente comercial, medios de molienda, herramientas de corte, cojinetes de alta temperatura, una gran variedad de piezas mecánicas, y componentes críticos en entornos de procesos químicos, donde los materiales son sometidos a productos químicos agresivos y a temperaturas cada vez más altas y presiones.

La alúmina tiene diferentes fases, de las cuales α -alúmina es una fase estable. Además de la termodinámicamente estable α - Al_2O_3 ó corindón (término usado en mineralogía), hay muchas estructuras metaestables de alúmina, como γ - Al_2O_3 . El corindón o α -alúmina se describe por una celda unitaria hexagonal como se muestra en la figura 8 (Curkovic *et al*, 2008).

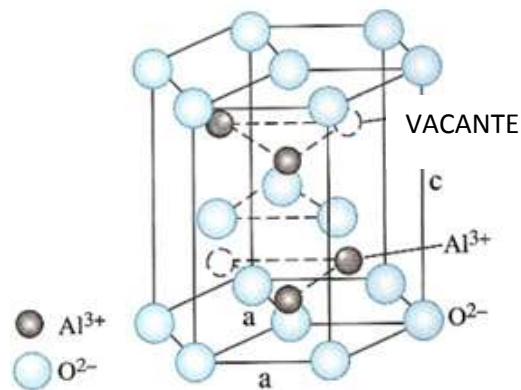


Figura 8. Estructura del corindón(Curkovic, *et al*, 2008)

La fase de α -alúmina es la más fuerte y más rígida de las cerámicas de óxido. Su alta dureza, excelentes propiedades dieléctricas, refractariedad y buenas propiedades térmicas hacen de este material una elección para una amplia gama de aplicaciones.

Las alúminas de transición, especialmente la forma gamma, se emplea en muchas aplicaciones industriales tales como adsorbentes, catalizadores o soportes catalíticos, debido a que ellas presentan una alta área superficial específica, un tamaño de partícula pequeño y actividad catalítica en su superficie. Sin embargo, se produce una drástica reducción del área superficial, cuando estas alúminas de transición se calientan por encima de 800°C; siendo el responsable de esta disminución la transición de la fase γ - α Al_2O_3 (Nair *et al*. 2000)

Muchos estudios se vienen realizando en los últimos años para retardar la transformación de la fase α - Al_2O_3 , bien sea mediante el empleo de algunos aditivos como sílice, ácido fosfórico, hidróxido de bario u óxido de cerio y lantano o a través del control de la bohemita empleada como precursor, mediante el control de la difusión superficie/volumen para retardar la sinterización y la pérdida del área superficial de los polvos de alúmina de transición (Seung-Moon *et al.* 2007).

Por otra parte, mucha de las aplicaciones catalíticas requieren del uso de la γ - Al_2O_3 en forma de pellas, dentro de estrechos intervalos de distribución de tamaño (1-1,4; 1,6-2,0; 2,0 –2,5 mm) (Ismagilov *et al.* 1999), por lo que el conformado de estas partículas esféricas está limitado básicamente en lograr una estructura porosa y controlable.

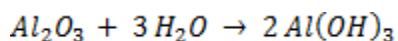
Los gránulos de forma esférica pueden producirse por métodos mecánicos (peletización, extrusión, prensado) y métodos químicos (moldeado en aceite, en coagulante, etc.). El primer método es relativamente simple, desde el punto de vista de cambios en la textura del producto durante su manufactura. La textura del hidróxido de aluminio es retenida en los gránulos húmedos o secos y el cambio ocurre sólo durante el procesamiento térmico a temperaturas de 500- 700°C en la preparación de la γ - Al_2O_3 . Mientras que en el método químico ocurren cambios en la estructura del hidróxido de aluminio durante cada una de las etapas, dificultando la predicción de las propiedades finales del producto (Perego *et al.* 1997).

Un soporte catalítico debe poseer además de alta área superficial, estabilidad térmica y química (dentro de un intervalo dado de temperatura) y resistencia mecánica. Sus propiedades están fuertemente afectadas por cada una de las etapas de preparación, junto con la calidad de las materias primas empleadas (Sánchez-Valente *et al.* 2004).

X.D. Yand *et al.* en 2009 indicaron la importancia de los catalizadores con la adición de tierras raras, donde exponen que la alúmina en la industria se utiliza como soporte en los catalizadores y explica las transformaciones de sus fases, donde la gamma alúmina tiene una importancia particular en la producción de catalizadores por que provoca un efecto benéfico en sus propiedades físicas gracias a su estructura cristalina, que tiene la capacidad de tener área superficial elevada, pero la fase se pierde al incrementar la temperatura hasta llegar al alfa alúmina, pero al combinar con 5 a 50% peso de lantano y calcinar a 1100°C, encontraron que a bajas concentraciones la pérdida de área superficial es

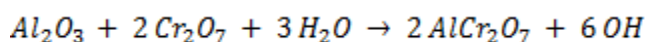
menor, debido a la formación de complejos de aluminato de lantano al tiempo de tratamiento, observado mediante los resultados de difracción de rayos X.

Para la alúmina las características de la superficie determinan el tipo de sitios activos donde se adsorbe el soluto, esto se muestra en las siguientes ecuaciones:



Ec.19

Para el caso del Cromo(VI) con la alúmina:



Ec.20

1.8 Técnicas de Caracterización de los soportes

Ya que la alúmina es considerada como un catalizador las propiedades físicas que se encuentran son: área superficial, volumen de poro, distribución de poro, densidad compacta, diámetro y longitud de partícula, fase cristalina.

A. Determinación del área superficial

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 $KJmol^{-1}$. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados, al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que dependen de la presión de gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede interpretar en una isoterma de adsorción.

El procedimiento para determinar las isotermas de adsorción es la utilización de métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente.

El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. El área superficial es determinada con la cantidad de gas necesario para formar una monocapa de moléculas de gas en la muestra. Para calcular el área se pesa una muestra del soporte en el portamuestra del equipo hasta obtener peso constante, se efectúa vacío en el portamuestra y se satura con nitrógeno, se calienta la muestra a 350°C y se produce vacío, se enfría a temperatura ambiente y se satura con nitrógeno, por último se lee la lectura correspondiente. El método usado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{VmC} + \left(\frac{C-1}{VmC}\right) \frac{P}{P_0}$$

Ec.21

Donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato, P₀ es la presión de saturación del N₂ a 77K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato comprendidas entre 5 y 20%. Representando P/ P₀ frente a P/[V(P- P₀)], y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación se obtiene la pendiente, (C-1)/VmC, y la ordenada al origen, 1/VmC. De esta manera quedan determinados los valores de C y Vm.

El área de la superficie de la muestra, una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la siguiente ecuación, tomando 0.162nm^2 como sección de la molécula de N_2 .

$$S = \frac{V_m AN}{M} \quad \text{Ec.22}$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar de gas y N es el área ocupada por molécula de N_2 adsorbida (0.162nm^2).

El aparato utilizado para la determinación mediante la fisisorción de N_2 . Líquido a -196°C es un equipo Quantachrome, modelo NOVA 1000.

B. Determinación del volumen de poro

El método más preciso para determinar el volumen de poro de una muestra es por la adsorción continua de nitrógeno hasta que el gas condensado llena la totalidad de los poros; entonces el volumen del gas condensado es igual al volumen total de los poros. El volumen de poro es determinado cerca de la saturación del gas en el material.

El procedimiento consiste en pesar una cantidad de muestra, se precalienta, manteniendo la muestra a vacío y calentando a 350°C durante 30 minutos, para eliminar las impurezas, la muestra se lleva a la temperatura de ebullición de nitrógeno líquido. Después se satura la muestra con nitrógeno gas a 77K , para formar isothermas de adsorción-desorción. Hasta alcanzar $P_o=1$, lo que indica que la muestra ha sido saturada completamente. Para la determinación del volumen de poro se utiliza un equipo Quantachrome, modelo NOVA 1000. a -196°C .

C. Difracción de rayos X (DRX)

Se utiliza para determinar las características estructurales del disco por la difracción de rayos X que se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra la superficie de una muestra. La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia (d) entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ de 5 a 80° . La radiación difractada es

registrada por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ . La correlación entre estos dos parámetros está dada por la ley de Bragg.

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Ec.23

Donde:

λ Longitud de onda empleado

d Distancia interplanar

θ Angulo de incidencia

D. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite observar y caracterizar la superficie de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado, utiliza un haz de electrones para formar una imagen. La muestra recubierta con una capa de carbón y una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen digital.

Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra; por ejemplo podrían haber rebotado. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al chocar contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan desprendidos (electrones secundarios) y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios y es con el que se realizan la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. Podemos también adquirir la señal de Rayos X y realizar un análisis espectro gráfico de la composición de la muestra.

E. Vibración para la determinación de la densidad compacta

La densidad compacta es el peso de catalizador por unidad de volumen de lecho. Se suele medir a partir de un volumen de lecho de catalizador después de ser sometido a vibración con objeto de aproximarlos a un volumen mínimo, en el laboratorio se lleva a cabo de la siguiente forma:

En una probeta de vidrio con capacidad de 20ml y una balanza analítica se pesa cierta cantidad del prototipo y después se agrega a la probeta con ligeros golpes. Al obtener un volumen constante se aplica la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{masa de la muestra}}{\text{volumen}} = \text{densidad}$$

Ec.24

La determinación se efectúa por triplicado y se da el promedio.

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El Cr(VI) es un ion extremadamente móvil en ambientes acuáticos y suelos, es un fuerte agente oxidante fácilmente absorbido por la piel, incluso en pequeñas cantidades que irrita los tejidos de plantas y animales. Debido a los daños que ocasiona en la salud y el medio ambiente, es deseable convertirlo en Cr trivalente de Cr(III), que es mil veces menos tóxico que el Cr(VI), este estado de oxidación, nos permitirá aplicar separación física en comparación con otros métodos de separación especialmente de aguas residuales.

En general, el método electroquímico se realiza en condiciones ácidas para la reducción de Cr(VI) (pH óptimo 2). Los iones de cromo se reducen (como el hierro) y permanecen en la fase acuosa en la que las reacciones tienen lugar. Sin embargo, el proceso de reducción de Cr(VI) requiere tres pasos: en primer lugar ajustar el pH de las aguas residuales, segundo las reacciones electro-químicas y finalmente proceder a subir el pH a fin de eliminar el Cr(III) de la solución acuosa. La tecnología industrial actual sigue los últimos pasos utilizando grandes cantidades de reactivo químico y la formación de una cantidad considerable de lodos, que a su vez resulta muy costoso. Por lo tanto, desarrollar nuevas maneras de separar el Cr(VI) de aguas residuales en una única etapa debería ser deseable. En este sentido, los métodos de sorción están ganando importancia como un medio de producir efluentes de alta calidad, que son bajos en las concentraciones de iones metálicos.

El desarrollo de adsorbentes de bajo costo para el tratamiento de las aguas residuales es un área importante en las ciencias del medio ambiente. La eliminación de Cr(VI) de aguas residuales se puede lograr a través de sorción a base de productos incluyendo resina sintética, material absorbente inorgánico, carbón activado y la alúmina

En la mayoría de los procesos de sorción la forma de proceder con los experimentos de contacto están hechos por lote y de modo continuo. Cuando se utiliza el modo por lotes se sabe que una cantidad de la composición sorbente se introduce en un tubo de ensayo con la solución acuosa que contiene Cr(VI), esto podría dar información de la cinética, el tiempo de equilibrio, el mecanismo que tiene lugar y la cantidad de Cr(VI) que se retiró por gramo de material. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, los estudios de columna proporcionan información sobre el tiempo de servicio y la cantidad de agua que puede ser tratada hasta que el material se haya agotado. En este estudio, utilizamos otro enfoque: filtraremos la solución acuosa que contiene Cr(VI) en un disco de soporte en donde pretendemos obtener un proceso extremadamente rápido, simple, y eficaz para la remoción de cromo.

Este trabajo tiene como objetivo investigar las actuaciones del disco de α -alúmina como materiales absorbentes de una manera continua para el tratamiento de Cr(VI) de soluciones acuosas.

3 JUSTIFICACIÓN

Las aguas residuales de algunas industrias contienen metales pesados, un grupo de elementos químicos que presentan cierta toxicidad y que se distinguen de otros contaminantes por ser no biodegradables y por bioacumularse en los organismos provocando trastornos y en ocasiones la muerte, de ahí la importancia de la reducción de la concentración de estos elementos en el agua

Existen diferentes técnicas para reducir la concentración de metales pero al aplicarse en escala industrial, generan altos costos de operación, es difícil dar mantenimiento, se generan desechos tóxicos y no siempre se obtienen los límites establecidos por la normatividad.

Algunos procesos de adsorción incluyen a las zeolitas ya que se han caracterizado por su área superficial amplia y se han utilizando una cantidad de biosorbentes que solo contemplan experimentación.

Por lo anteriormente descrito, la opción de utilizar membranas de α -alúmina las cuales tienen buena área superficiales del orden de 150 - 300 m²/g (Sinfelt,1964), son consideradas de bajo costo y alto rendimiento en poco tiempo de contacto (Burtron,1998), además utilizando un medio acuoso se alcanzan mayores rendimientos de síntesis haciendo posible su fabricación a escala industrial.

4 HIPÓTESIS

La utilización de un sistema de filtración con un disco de α -Alúmina a través de proceso de recirculación en continuo, permitirá el incremento en la remoción del Cromo(VI) en solución acuosa en un menor tiempo, con una posible formación de complejos al entrar en contacto con la α -Alúmina.

5 OBJETIVOS

General

Evaluar el sistema de filtración con un disco de α -Alúmina en un proceso de recirculación en continuo donde se pretende remover más del 50% de cromo hexavalente en cinco filtraciones.

Específicos

- Elaborar discos de α -alúmina mediante un proceso de compactación y calcinación a 1200°C,
- Caracterizar los discos de α -alúmina, usando Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para conocer la morfología superficial, Microanálisis elemental de Rayos X (EDX) para conocer su composición elemental y Difracción de Rayos X (DRX) para conocer su estructura cristalina, área superficial y volumen de poro.
- Construir el mecanismo de filtración con recirculación en continuo y el soporte para los discos de α -alúmina con la instrumentación necesaria para medir pH, concentración y presión.
- Realizar 5 filtraciones a diferentes concentraciones para conocer los porcentajes de remoción por un método espectrofotométrico UV-visible (NMX-AA-044-SCFI-2001)
- Realizar la cinética con α -alúmina en polvo.
- Determinar el modelo cinético.
- Determinar del punto de saturación de Cromo(VI) en discos de α -alúmina.

6. METODOLOGÍA

6. METODOLOGÍA

6.1 Diagrama de Bloques



6.2 Elaboración del disco de α -alúmina.

Se preparó 1g de α -alúmina y 1g de agua, la cual se mezcló por completo hasta obtener una mezcla homogénea. Después se moldeó en un dado de acero inoxidable con un diámetro 22 mm por 2 mm de altura y el cual se compactó hasta tener la forma de disco con 8 toneladas de presión. Posteriormente se le dio un tratamiento térmico a 1200°C durante dos horas para aumentar su fuerza y resistencia.

Ya elaboradas las membranas se dejaron enfriar por 4 horas y se lijó cada una de ellas para eliminar rebabas y dejar una superficie lisa, para posteriormente realizar las filtraciones.

6.3 Caracterización del disco

Se determinó la morfología superficial del disco utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL-5900-LV) y su microanálisis elemental simultáneo por Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDX), así como la estructura cristalina mediante un análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

6.4 Preparación de las soluciones de cromo

Se prepararon soluciones de Cromo hexavalente a diferentes concentraciones (700, 130, 40 y 20 mg/L) las cuales se obtuvieron diluyendo apropiadamente una solución madre, preparada con la mayor concentración de soluto disolviendo la cantidad exacta de Dicromato de potasio: $K_2Cr_2O_7$ en agua desionizada. Cada una de las soluciones se analizará por método espectrofotométrico uv-visible (espectrofotómetro Perkín Elmer) para determinarles su concentración exacta antes del contacto con el adsorbente y se realizarán las curvas de calibración correspondientes.

6.5 Experimento de filtración en continuo de la solución de Cr(VI)

El procedimiento experimental consistió en hacer circular 50 ml de la solución de Cr(VI) (sin modificar el pH), mediante una bomba peristáltica (Masterflex Cole-parmer 7545-00), la correspondiente disolución acuosa a un flujo de 2 ml/s, contenida en un recipiente de plástico, a través de un soporte de α -Alúmina, en donde se generó vacío a través de una bomba. En la salida del soporte se recolectaron diferentes fracciones mediante el colector de muestras para su posterior análisis, es decir, la determinación de la cantidad de Cr(VI) no adsorbida, mediante un método espectrofotométrico uv-visible mediante una reacción con difenilcarbazida en solución ácida (espectrofotómetro Perkín Elmer).

6.6 Cinéticas de adsorción

Se llevaron a cabo cinéticas de adsorción sobre carbón activado. Utilizando un sistema batch con 50 mL de la solución y 1 g de α -alúmina a temperatura ambiente y agitación constante durante 2 h; se tomaron alícuotas a diferentes tiempos y se filtraron al vacío. Se evaluó mediante un método espectrofotométrico uv-visible. Los resultados obtenidos se analizaron para obtener las constantes de velocidad aplicando los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden y Elovich.

6.7 Punto de saturación de Cromo(VI) en los discos de α -alúmina

Se realizó lo comentado en el punto 8.5 pero en lugar de hacer solo cinco filtraciones se tomaron muestras cada 5 filtraciones hasta llegar a obtener la misma concentración lo que indicó la saturación del disco de α -alúmina.

7. RESULTADOS

7. RESULTADOS

7.1 Carta de envío

El Lunes, 22 de abril, 2013 9:45 A.M., Journal of Industrial & Engineering Chemistry
<jsjang@plaza.snu.ac.kr> escribió:
Dear Dr. Carlos E. Barrera-Díaz,

We have received your article "Fast reduction of Cr(VI) from aqueous solutions using alumina" for consideration for publication in Journal of Industrial and Engineering Chemistry.

Your manuscript will be given a reference number once an editor has been assigned.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <http://ees.elsevier.com/jiec/>
2. Enter these login details:
Your username is: cbd0044@yahoo.com
If you need to retrieve password details, please go to:
http://ees.elsevier.com/JIEC/automail_query.asp.
3. Click [Author Login]
This takes you to the Author Main Menu.
4. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System
Journal of Industrial and Engineering Chemistry

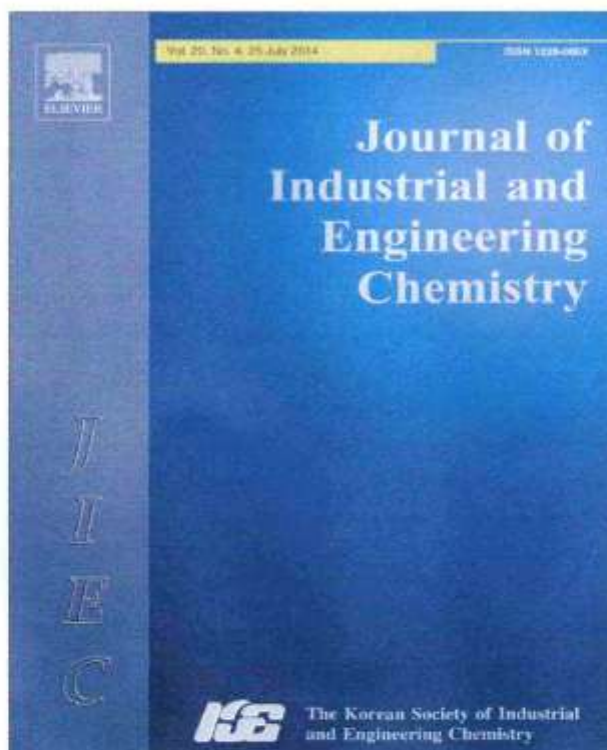
Please note that the editorial process varies considerably from journal to journal. To view a sample editorial process, please click here:

http://ees.elsevier.com/eeshelp/sample_editorial_process.pdf

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

7.2 Artículo

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Fast reduction of Cr(VI) from aqueous solutions using alumina



Fabiola Glorias-García^a, José Miguel Arriaga-Merced^a, Gabriela Roa-Morales^a, Víctor Varela-Guerrero^{a,*}, Carlos Eduardo Barrera-Díaz^{a,*}, Bryan Bilyeu^b

^a Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atzacamalco, km 14.5, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, Mexico

^b Department of Chemistry, Xavier University of Louisiana, 1 Drexel Drive, New Orleans, LA 70125, United States

ARTICLE INFO

Article history:
Received 22 April 2013
Accepted 14 October 2013
Available online 21 October 2013

Keywords:
Hexavalent Chromium
Adsorption
Reduction
Aqueous solutions
Alumina

ABSTRACT

Hexavalent chromium is challenging to remove from industrial wastewater due to the solubility and anionic nature of the chromates. Cr(VI) is typically removed by reduction to Cr(III), then precipitation or adsorption, which requires multiple steps and bulk reagents and generates sludge. In this project, we have evaluated a sintered alumina disk as a single step sorbent for Cr(VI). The disk was porous enough that 20 mL samples passed through in about 3 s using light suction. A single pass through the disk only reduced the [Cr(VI)] by 10–20%, but by passing the solution through the disk five times up to 80% was removed in samples up to 130 mg/L and up to around 50% for much higher concentrations. The five passes through the filter disk took less than a minute. On each pass through the disk the characteristic chromate UV–vis absorbance decreased, the Cr(VI) concentration (by the diphenylcarbazide method) decreased, and the pH rose slightly. The XRD pattern showed no change in the crystal structure of the alumina, but the SEM/EDS identified chromium on the surface. In addition to confirming chromium on the surface of the alumina, the XPS spectra showed a change in the binding energy of the aluminum, which is consistent with complexation. The system was fast and effective (in series), so should be applicable to industrial wastewater treatment.

© 2013 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cr(VI) is a strong oxidizing agent which is extremely mobile in soil and aquatic environments and readily absorbed through skin [1,2]. It is both a known carcinogen and an irritant to plant and animal tissues. Due to the health and environmental dangers, hexavalent chromium in industrial wastewater is strictly regulated. Unlike most heavy metal ions and Cr(III), Cr(VI) is typically present as an anionic chromate which is difficult to remove through conventional means [3].

The removal of Cr(VI) from industrial effluent typically involves the reduction of the Cr(VI) to Cr(III) followed by either precipitation or adsorption [4]. The reduction can be done by a chemical reducing agent or by electrolysis, but is usually most effective at low pH. Once the chromates are reduced to Cr(III) cations, they can be precipitated as insoluble hydroxides by raising the pH or removed by adsorption. Although this multistep process is straightforward and the reagents are practical and accessible, it

does require large quantities of reagents and results in excessive amounts of hazardous sludge. Thus, a single step process would be highly advantageous.

The development of inexpensive adsorbents for the treatment of wastewaters is an important area in environmental science [5,6]. Although there are a wide variety of effective sorbents for metal cations, most are ineffective for anions like chromate. Sorbents which have proven effective include synthetic resins [7,8], inorganic materials [9], activated carbon [10], alumina [11], and composites [12].

Sorbents are usually evaluated in both batch and continuous modes. Batch mode evaluation involves mixing a certain amount of sorbent and a quantity of aqueous Cr(VI) solution, while monitoring the change in [Cr(VI)] in time for different conditions (pH, [Cr(VI)], etc.) to determine the kinetics, mechanism, and capacity of the sorbent. Batch study results are very important, but most industrial treatment processes are continuous rather than batch processes, so column studies are also necessary. In continuous mode studies, aqueous Cr(VI) solutions are passed through a column of sorbent and the concentration in the eluate is monitored [13,14]. In the case of a porous solid, like the alumina disk we are using, the solution may be passed through the solid rather than a packed column.

* Corresponding authors. Tel.: +52 7222766610.
E-mail addresses: vygvic@hotmail.com (V. Varela-Guerrero),
cd0044@yahoo.com (C.E. Barrera-Díaz).

This paper describes the evaluation of a sintered alumina disk as a Cr(VI) sorbent in a continuous flow column. The experimental results show success in reducing the concentration of Cr(VI), but the speed and the capacity are the unique aspects of the sorbent. The material appears to be a practical Cr(VI) sorbent for industrial treatment.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of the supporting disk

The alumina disk was prepared by compacting 1.75 g of powder (98.0%, Aldrich) in a 22 mm diameter stainless steel holder applying 8 tons/cm² of pressure. The resulting disk was calcinated by heating to 1100 °C at 20 °C/min and holding for 48 h [15,16].

2.2. Cr(VI) solutions

The Cr(VI) solutions were prepared using potassium dichromate and deionized water.

2.3. Chromium detection in aqueous solution

The concentration of Cr(VI) was measured using the diphenylcarbazide colorimetric test method (NMX-AA-044-SCFI-2001). A solution of 1–5 diphenylcarbazide in acid forms a pink complex with Cr(VI), which is spectrophotometrically analyzed at 540 nm in a single wavelength HACH DR/4000U spectrophotometer. Total chromium concentration was measured using Atomic Absorption using the standard methods.

2.4. Batch experiments

In order to evaluate the Cr(VI) removal capacity of the powdered alumina, batch equilibrium tests were conducted. The alumina was put in contact with the aqueous Cr(VI) solutions at room temperature. All solutions were prepared with analytical grade reagents, using potassium dichromate (Merck, 99.5%) and deionized water. The mixtures were stirred at 8 rpm, and then the phases were separated by filtration and the Cr(VI) in solution was evaluated.

2.5. Continuous flow column

The alumina disk was placed into a sealed cell with an inlet and an outlet. A 5 cm diameter funnel was connected to the inlet as the reservoir for the 20 mL samples. The outlet of the cell was connected to a filter flask, so that a vacuum of approx. 0.6 psi could be applied. The 20 mL fractions were collected and analyzed separately. Under these conditions, the contact time was about 3 s for each pass.

2.6. Scanning electronic microscopy (SEM)

Images were obtained in a JEOL JSM 6510LV at 15 kV and 10 mm WD, using both secondary and backscattered electron signals. Samples were sputtered with about 20 nm of gold using a Denton Vacuum DESK IV.

2.7. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

EDS analysis was performed with an Oxford PentaFetx5 probe attached to the SEM detailed above, the probe was calibrated prior to the analysis with a copper standard.

2.8. X-ray diffraction (XRD)

XRD was done on the alumina disk materials before and after the Cr(VI) reduction using a SIEMENS D-5000 diffractometer.

2.9. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The XPS wide and narrow spectra were acquired using a JEOL JPS-9200, equipped with a Mg X-ray source (1253.6 eV) at 200 W, over an analysis area of 1 mm², under vacuum on the order of 10⁻⁸ Torr for all samples. The spectra were analyzed using the SpecsuriTM software included with the instrument and all spectra were charge corrected by means of the advantageous carbon signal (C1s) at 284.5 eV. The Shirley method was used for the background subtraction, whereas the curve fitting was done with the Gauss–Lorentz method.

3. Results and discussion

3.1. Reduction of Cr(VI) by alumina disk: effect of initial concentration and number of passes and comparison with a batch system

To determine the effect of the initial concentration of Cr(VI) on the reduction of [Cr(VI)] for each pass through the alumina disk cell, four different concentrations were evaluated. The concentration of each solution after passing through the disk 1 through 5 times is shown in Table 1. After 5 passes, the [Cr(VI)] of the low concentration solutions (up to 130 mg/L) was reduced by about 80%, whereas the high concentration (700 mg/L) solution was only reduced by about 50%.

As the Cr(VI) interacts with the alumina and as the concentration and species of Cr(VI) change, there is an expected change in the solution pH, which can give insight into the mechanism of the process. The pH of the solutions were monitored as a function of number of filtrations as shown in Table 2. In all cases, the pH becomes less acidic. This reduction in the [H⁺] implies both a complexation between the chromates and the alumina and a shift in the chromate–dichromate equilibrium.

As a comparison to the continuous treatment Fig. 1 shows the Cr(VI) concentration as a function of contact time with powdered alumina. Note, that the Cr(VI) removal is ca 40% in 60 min of contact time.

3.2. UV–vis spectra

The UV–vis spectra (200–900 nm) of the original 130 mg/L Cr(VI) solution and each of the passes through the disk is shown in Fig. 2. The original Cr(VI) solution has two well defined peaks at 256 and 350 nm and a smaller one at 440 nm which indicate the presence of Cr(VI). As expected, the intensity of the absorbance decreases with each pass through the disk, indicating a decrease in the Cr(VI) in solution. There is also a small shift in the wavelength of each peak, likely due to the chromate interacting with the alumina and a change in the Cr(VI) species itself.

To determine if the alumina itself was contributing to the UV–vis absorbance, distilled water was run through the filter and analyzed. As shown in Fig. 3, the water does develop a pronounced absorbance at around 225 nm from passing through the alumina. A small component also develops around 273 nm.

As shown in Fig. 4, dichromate ion has two distinctive peaks in the UV–vis range, but also reacts with diphenyl carbazide to

Table 1
Cr(VI) concentration as a function of filtrations.

Initial[Cr] (mg/L)	Number of filtrations					% Reduction
	1	2	3	4	5	
700	690	630	520	486	370	47
130	115	93	87	69	25	80
30	27	25	20	11	7	76
10	7	5	4	3	2	80

Table 2
pH variations in solution as a function of filtrations.

Initial[Cr] (mg/L)	Number of filtrations					
	0	1	2	3	4	5
700	3.22	4.99	5.09	5.14	5.21	5.32
130	5.09	5.18	5.24	5.45	5.65	5.89
30	6.12	6.31	6.53	6.63	6.79	6.90
10	6.65	6.85	6.89	6.93	6.95	6.99

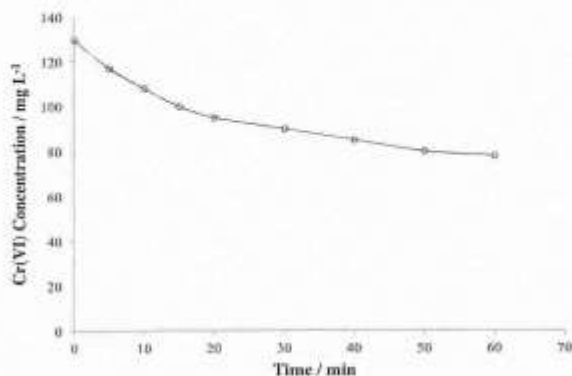


Fig. 1. Cr(VI) concentration as a function of contact time. Initial Cr(V) concentration of 130 mg L⁻¹.

produce a distinctive peak. The original solution with 130 mg L⁻¹ of Cr(VI) exhibits two distinctive peaks at 256 and 350 nm. These peaks both decrease in absorbance and shift in wavelength after 15 passes through the alumina filter. This is an indication of the

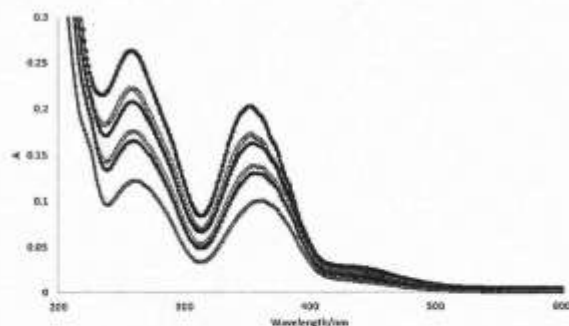


Fig. 2. UV-vis spectra of a 130 mg/L Cr(VI) solution (■) and after one (□), two (●), three (○), four (▲), and five (Δ) passes through the alumina disk.

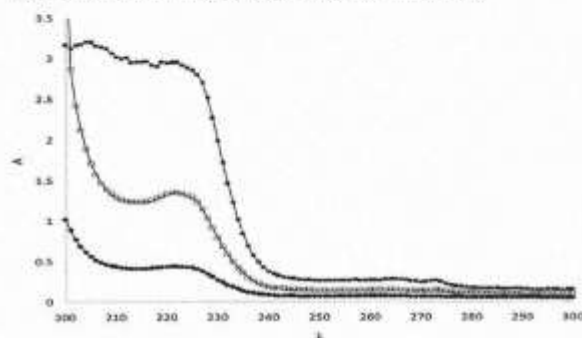


Fig. 3. UV-vis spectra after passing it through the alumina disk for one (●), five (□), and fifteen (■) times.

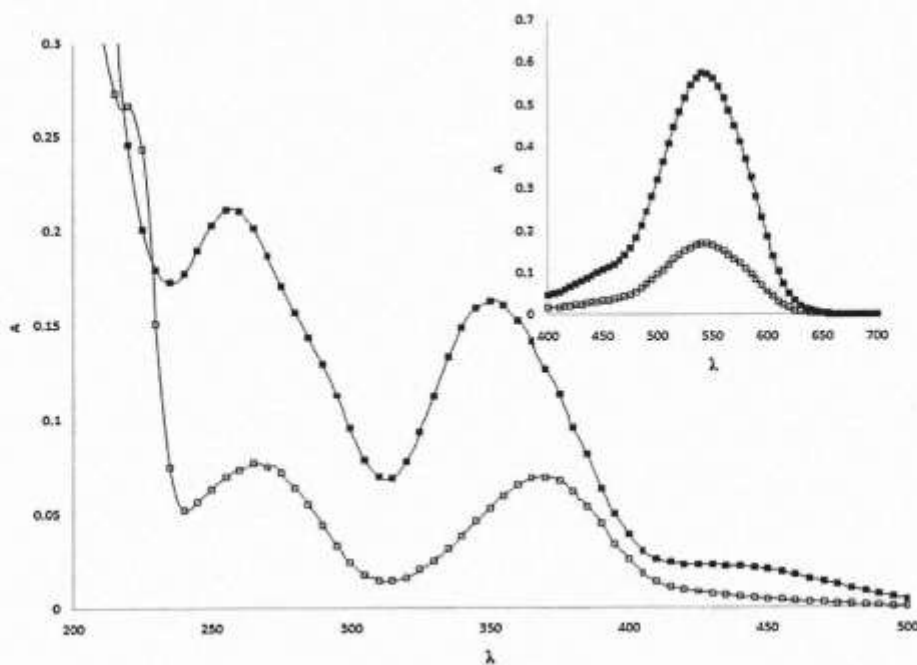


Fig. 4. UV-vis spectra of the initial Cr(VI) solution with an initial concentration of 130 mg L⁻¹ (■) and the solution after 15 passes through the alumina filter (□). The DPC results at 540 nm for the initial 130 mg L⁻¹ Cr(VI) solution (■) and that after 15 passes through the filter (□).

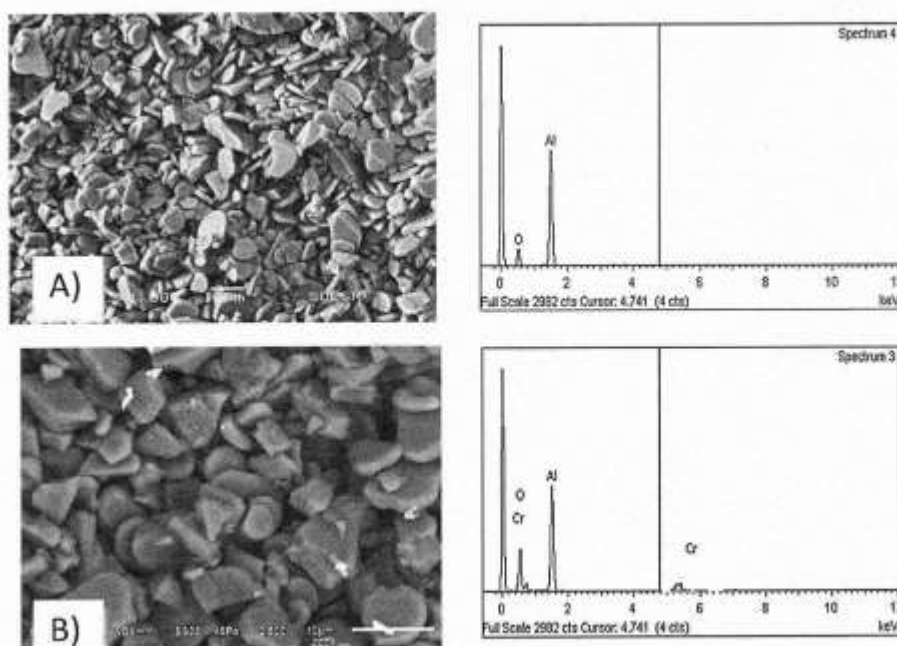


Fig. 5. SEM images and EDS spectra of alumina disk before (a) and after (b) contact with a solution of 700 mg L^{-1} of Cr(VI) .

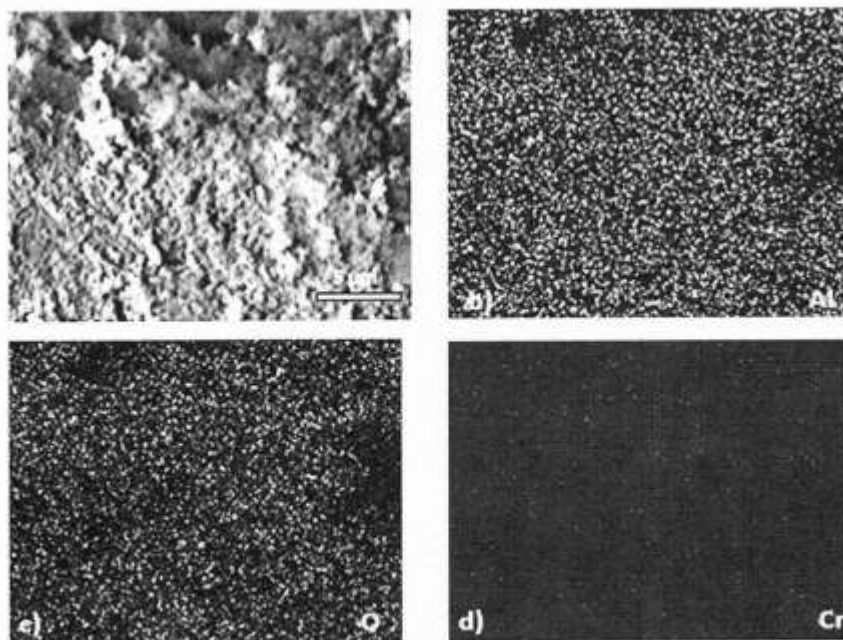


Fig. 6. The SEM image of the alumina surface after exposure to a 700 mg L^{-1} solution of Cr(VI) (a) and EDS element maps of the (a) aluminum (b), oxygen (c), and chromium (d) in the sample.

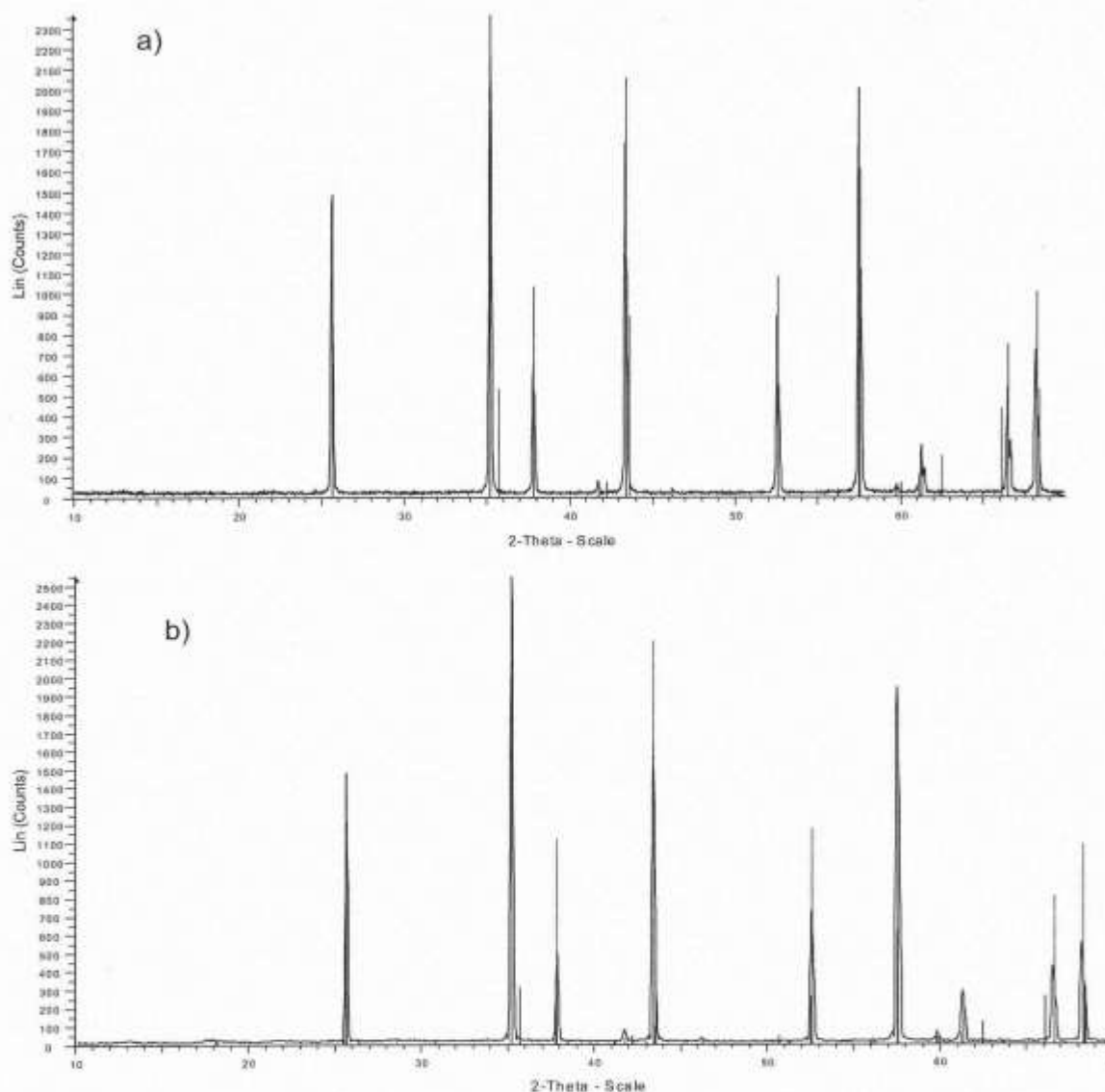


Fig. 7. XRD spectra of alumina before (a) and after (b) contact with a 700 mg L^{-1} solution of Cr(VI).

decrease in concentration and likely a change in Cr(VI) species (dichromate ion to chromate ion). The change in concentration is confirmed in the diphenyl carbazide results.

3.3. SEM/EDS

The surface morphology of the α -alumina disk before and after contact with chromium was evaluated by SEM, while EDS was used to determine the elemental composition. The SEM image of the surface of the alumina disk is shown in Fig. 5a. The surface appears homogeneous with circular features of 5 to $20 \mu\text{m}$. As expected, EDS detect only aluminum and oxygen. The proportions of aluminum and oxygen correspond to a weight %

of 59.2 and 40.8 and an atomic % of 46.21 and 53.79, respectively (Fig. 5b).

As shown in Fig. 5b, the SEM image of the alumina disk after exposure to a 700 mg L^{-1} Cr(VI) solution does not change significantly, but there appear to be some bright areas on the surface that could be due to adsorbed Cr(VI). However, the EDS spectra clearly detects Cr(VI) on the surface. The EDS spectrum of the surface indicates the presence of aluminum (58.71 weight % or 45.74 atomic %), oxygen (39.9 weight % or 53.49 atomic %), and chromium (1.36 weight % or 0.57 atomic %). The presence of chromium on the surface is small compared with the concentration of Cr(VI) in solution, but the distribution of chromium across the surface is uniform, as shown in the elemental map in Fig. 6.

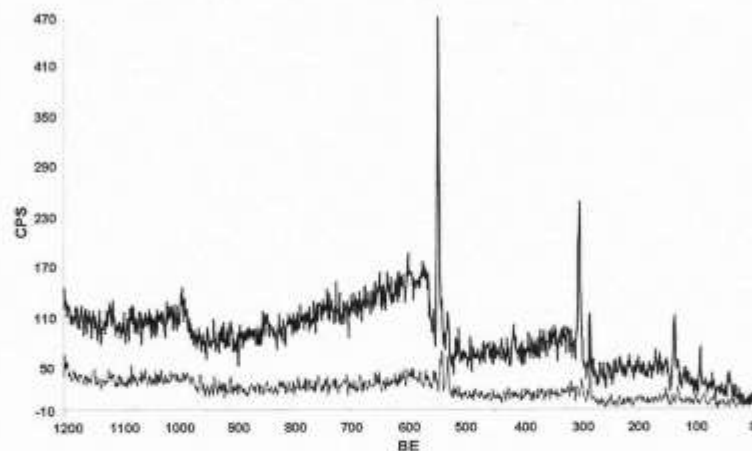


Fig. 8. XPS of alumina before (top) and after (bottom) exposure to a Cr(VI) solution.

Table 3
Comparative study of Cr(VI) sorption among different alumina presentations.

Sorbent	[Cr(VI)] (mg L ⁻¹)	Experiment conditions	Cr(VI) removal (%)	References
Granular activated alumina particle size spherical 150 mesh	100	2 g of activated alumina mechanically agitated for 90 min	50	[18]
γ-Alumina (20–50 nm)	.01 M	2 g of alumina in a slurry reactor initial pH 3.0	50	[19]
α-Alumina powder	130	1.72 g	40	Present study
α-Alumina disk	130	1.75 g compacted in a disk and the treatment time is less than 1 min	80	Present study

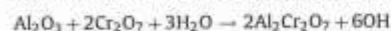
3.4. XRD

The X-ray diffraction (XRD) spectra of the alumina before and after exposure to the Cr(VI) solution are shown in Fig. 7. The diffraction peaks are the same before and after the exposure, so the chromium binding does not change the crystal structure of the alumina.

3.5. XPS

The XPS spectrum of the alumina disk before and after the filtration is shown in Fig. 8. Although peaks due to the chromium are apparent, an important peak is due to aluminum at around 80 eV. The change in this aluminum peak indicates a change in binding energy, which implies the formation of a complex with the chromium [17].

Together, the XPS, EDS and DRX results indicate that the chromium is forming a complex with the aluminum in the alumina rather than being adsorbed onto the surface or trapped in the pores. A very recent report indicates that Cr(VI) sorption on γ-alumina is significant, with >50% of 10⁻⁵ or 10⁻⁴ M Cr(VI) adsorbed on 5 g/L γ-alumina at pH < 7–8. Sorption decreases significantly with increasing pH and increasing Cr(VI)/solid ratios. In this study the suggested mechanism for the Cr(VI) is the formation of surface and solution complexes such as:



3.6. Comparison of the result within previous works

Table 3 indicate Cr(VI) removal obtained by different alumina presentation.

4. Conclusions

Passing the solution through a sintered alumina disk can be quickly reduced the concentration of hexavalent chromium. Each pass through the filter reduces the concentration further, so using a series of filtration disks could achieve any desired concentration. The mechanism of the adsorption appears to be the formation of a complex between the alumina substrate and the aqueous chromates. Due to its speed and ease of use, this process has potential applications in industrial wastewater remediation.

Acknowledgements

We thank Universidad Autonoma del Estado de Mexico for support in the realization of this research. Thanks to CONACyT (Project 153828) and for the financial support to Fabiola Glorias García and Jose Miguel Arriaga Merced. Thanks to Dr. Fernando Urena for the XRD and SEM analysis presented in this paper. Thanks to M. C. Gustavo Lopez Tellez for the XPS analysis.

References

- [1] M. Stoepler, *Hazardous Metals in the Environment Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Elsevier, New York, 1992p. 373.
- [2] J. Gaulhofer, V. Bischof, *Chromium Metals and their Compounds in the Environment*, VCH, Weinheim, 1991p. 30.
- [3] C. Barrera-Díaz, M. Palomar-Pardave, M. Romero-Romo, S. Martínez, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 61.
- [4] C.E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, B. Bilyeu, *J. Hazard. Mater.* 223–224 (2012) 1–12.
- [5] K. Wagner, S. Schulz, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 322.
- [6] A.K. Jain, V.K. Gupta, S. Jain, *Sahas, Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 1195.
- [7] A.K. Sengupta, D. Clifford, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (2) (1986) 249.
- [8] F. Ureña-Núñez, P. Díaz-Jiménez, C. Barrera-Díaz, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardave, *Radiat. Phys. Chem.* 68 (2003) 819.
- [9] M. Lehmann, A.I. Zouboulis, K.A. Matis, *Chemosphere* 39 (1999) 881–892.

- [10] M. Pérez-Candela, J.M. Martínez, R. Torregrósa-Maciá, *Water Res.* 29 (1995) 2174.
- [11] S. Mor, K. Ravindra, N.R. Bishnoi, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 954.
- [12] G. López-Téllez, C.E. Barrera-Díaz, P. Balderas-Hernández, G. Roa-Morales, B. Bilyeu, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 480.
- [13] M.N. Kathiravan, R.K. Rani, R. Karthick, K. Muthukumar, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 853.
- [14] N. Fiol, C. Escudern, J. Poch, *React. Funct. Polym.* (2006) 795.
- [15] V. Varela-Guerrero, Y. Yoo, M.C. McCarthy, H.K. Jeong, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3938.
- [16] Z.P. Lai, M. Tsapatsis, J.R. Nicolich, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 716.
- [17] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, JEOL, 1991, pp. 40–41.
- [18] I. Marzouk, I. Chaabane, L. Dammak, B. Hamrouni, *Am. J. Anal. Chem.* 4 (2013) 420.
- [19] T.J. Reich, C.M. Koretsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (2011) 7006.

8. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se desarrolló un disco de α -alúmina sinterizada en el cual al tener una buena rampa de calentamiento y enfriamiento se obtuvo un disco estable y resistente para llevar a cabo los procesos de filtración.

Para el mecanismo de filtración al mandar a construir los dados de acero para moldear los discos, se mandó a construir un embudo de nylamid que resultó ser resistente a la corrosión y que tenía un soporte para colocar el disco con empaques embonables, el cual resultó ser eficiente y práctico ya que en las pruebas para los empaques se logró que cada una de las soluciones pasaran a través del disco únicamente.

De acuerdo con los resultados de MEB/EDS, se observó una estructura homogénea para cada parte examinada del disco en su parte frontal y transversal. Por otro lado, la parte elemental realizada en la superficie del disco identifica cromo hexavalente distribuido uniformemente, lo que indica que el sistema de filtración soportó de manera adecuada el disco y que las áreas de contacto fueron a través de todo el disco. Además la difracción de rayos X mostró que no cambió la estructura cristalina a pesar de estar en contacto con la solución de cromo hexavalente. Por su parte, el espectro de XPS confirmó la formación de un complejo con el cromo ya que en las filtraciones realizadas con agua, al leerlas con UV-Vis se detectó la formación de un complejo al realizar el barrido a través de la longitud de onda y al realizar un análisis con Absorción Atómica se comprobó que era un complejo con cromo trivalente.

Al realizar las filtraciones a diferentes concentraciones se obtuvieron remociones desde un 50% para concentraciones altas y para concentraciones pequeñas hasta un 80% en solo cinco filtraciones y en un tiempo menor a cinco minutos; y esta remoción es mucho mayor en comparación con la cinética que para alcanzar el 50% se necesita de más de una hora.

Finalmente se concluyó que este proceso de remoción de cromo hexavalente puede ayudar a los procesos en continuo ya que se podrían escalar y colocar en serie varios discos hasta llegar a la concentración deseada para que el agua pase a los procesos de tratamiento tradicional.

9. RECOMENDACIONES

Para la elaboración del disco de alfa-alúmina es importante tomar en cuenta la histéresis, por lo que se dejaron a temperatura ambiente por cuatro días los discos antes de meterlos a la mufla, para obtener una mayor resistencia . Por otro lado se recomienda añadir a la mezcla de alúmina y agua, algún polímero de lactano o samario para mantener un área superficial constante y adecuada. Es importante expresar que éstos se calcinan o evaporan y no van a permanecer en el disco.

Algo que faltó contemplar en esta investigación fue tomar una muestra de agua residual de una empresa y interactúa el disco al tener otros oxianiones como los cloruros y ver cuál de estos altera la remoción o qué porcentaje de ambos se retiene.

Por otro lado en la literatura se reporta que alúmina también se ha utilizado para la remoción de fluoruros, pigmentos y arsénico, por lo que sería probar el disco para la remoción de y determinar .

10. LITERATURA CITADA

1. **Selvi, K., S. Pattabhi y K. Kadirvelu**; Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon, *Biores. Technol.*: 80, 87-89 (2001).
2. **Aggarwal, D., M. Goyal y R.C. Bansal**; Adsorption of Chromium by Activated Carbon from Aqueous Solution, *Carbon*: 37, 1989-1997 (1999).
3. **Kobya, M.**; Adsorption, Kinetic and Equilibrium Studies of Cr(VI) by Hazelnut Shell Activated Carbon, *Adsorpt. Sci. Technol.*: 22, 51-64 (2004).
4. **Margarida Alves y otros cinco autores**; Chromium Removal in Tannery Wastewater "Polishing" by *Pinus Silvestris* Bark, *Wat. Res.*: 27, 1333-1338 (1993).
5. **Mor, S., K. Ravindra y N.R. Bishnoi**; Adsorption of Chromium from Aqueous Solution by Activated Alumina and Activated Charcoal, *Biores. Technol.*: 98, 954-957 (2007).
6. **Peters, R.W., Y. Ku y D. Bhattacharyya**; Evaluation of Recent Treatment Techniques for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater, *AIChE Symp. Ser.*: 81(243), 165-203 (1985).
7. **Faghihian, H. y R.S. Bowman**; Adsorption of Chromate by Clinoptilolite Exchanged with various Metal Cations, *Water Res.*: 39, 1099-1104 (2005).
8. **Khezami, L. y R. Capart**; Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies, *J. Hazard. Mat.*: B123, 223-231 (2005).
9. **Leyva Ramos, R., A. Juarez Martinez y R.M. Guerrero Coronado**; Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on Activated Carbon, *Wat. Sci. Technol.*: 30, 191-197 (1994).
10. **Leyva Ramos, R., R.M. Guerrero Coronado, L. Fuentes Rubio y J. Mendoza Barrón**; Remoción de Cromo Hexavalente y Trivalente de Solución Acuosa por medio de Resinas de Intercambio Iónico, *Información Tecnológica*: 11(3), 93-100 (2000).
11. **M. Lehmann, A.I. Zouboulis, K.A. Matis**, Modeling the sorption of metals from aqueous solutions on goethite fixed-beds, *Environ. Pollut.* 113 (2)(2001) 121-128.
12. **S.A. Khan, R.U. Rehman, M.A. Khan**, Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite, *Waste Manage.* 15 (4) (1995) 271-282.
13. **A. Benhammou, A. Yaacoubi, L. Nibou, B. Tanouti**, Study of the removal of mercury(II) and chromium(VI) from aqueous solutions by Moroccan stevensite, *J. Hazard. Mater.* 17 (2/3) (2005) 243-249.
14. **K. Csobán, P. Joó**, Sorption of Cr(III) on silica and aluminium oxide: experiments and modeling, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 15 (1/2) (1999) 97-112.
15. **M. Erdem, H.S. Altundogan, M.D. Turan, F. Tumen**, Hexavalent chromium removal by ferrochromium slag, *J. Hazard. Mater.* B126 (2005) 176-182.

16. **A. Millward, J. Am.** Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *Chem. Soc.*, 2006, 127, 17998-17999.
17. **Aguilar G, A.M.; Gorokhovskiy A. V.; Aguilar E.A.y Escalante G.J. I.** Remoción de plomo de soluciones acuosas por titanato de potasio dopado con sílice. *Rev. Int. Contam. Ambient* [online]. 2009, vol.25, n.3 [citado 2012-05-31], pp. 125-132 .
18. **Ahalya, N., Ramachandra, T. and Kanamadi,** Biosorption of Heavy Metals.<http://144.16.93.203/energy/water/paper/biosorption/biosorption.htm> (05-29-2012)
19. **Alpana Singha, Dhananjay Kumara and J.P. Gaur.** Removal of Cu(II) and Pb(II) by *Pithophora oedogonia*: Sorption, desorption and repeated use of the biomass. *Journal of Hazardous Materials*152,1011-1019. 2008.
20. Amsterdam, Holanda. 1992.
21. **Angeles V. L.R.** Isotermas de adsorción de cationes metálicos en solución acuosa mediante borra de café peruano. **Nº 1025-09-R-UNAC del 24-09-2009**
22. **Bailey, S. (et al).** A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. Vol.33, No.11 (1999), p.2469-2479.
23. **Burtron,D.** The History of Catalysis, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 1998, University of Kentucky, Lexington, KY, p.1-15
24. **Campos M,** Remoción de cromo (VI) y difenilcarbazida presentes en solución acuosa, provenientes de la cuantificación de cromo hexavalente, por métodos electroquímicos y sorción, tesis doctorado, 2006
25. **Campos M.E;** Estudio de la adsorción de Cromo hexavalente como biomaterial la ectodermis de opuntia; *Quivera*, Vol. 10, Núm. 1, enero-junio, 2008
26. **Carabias J., Landa R;** Agua, Medio Ambiente y Sociedad, Hacia la Gestión Integral de los Recursos Hídricos en México, UNAM, COLMEX, FGRA, 2005, pag. 33
27. **Carro Navarro B, Moctezuma M.G, Acosta I.** REMOCIÓN DE CROMO (VI) POR LA BIOMASA CELULAR DE LA LEVADURA CAPSULADA *Cryptococcus neoformans*. Centro de Investigación y de Estudios de Posgrado. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.2008
28. **CNA.** Estadísticas del agua en México, Ed 2011, Marzo de 2011.www.conagua.gob.mx
29. **Conagua.** Subdirección General de Programación. 2010. Elaborado a partir de: Área de Estudios Económicos y Sociales del CENAPRED, con base en información del Diario oficial de

la Federación. Consultado

en:<http://atl.cenapred.unam.mx/metadataexplorer/EES/BDDDED.html> (15/10/2010).

30. **Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, B.A.** A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37, 4311-4330.2003
31. **EPA**, Cromo (VI) en agua potable; (EPA 815-F-10-006) U.S. Environmental Protection Agency. Washington D.C. Diciembre 2010
32. **EPA**, Toxicological review of hexavalent chromium. (CAS No. 18540-29-9) U.S. Environmental Protection Agency. Washington D.C. (1998)
33. **Graeme, K.A.; Pollack, Ch. V. Jr.** Heavy metal toxicity, part II: lead and metal fume fever. *The Journal of Emergency Medicine*. Vol. 16, No. 2, (1998), p. 171-177.
34. **Granados-Correa F, Bonifacio Martínez J, Serrano Gómez J.** Kinetic and thermodynamic study of cr(vi) adsorption on synthetic calcium phosphate in aqueous media. *Rev Soc Quim Peru*. 75 (2) 2009
35. **Guertin J, Jacobs; JA, Avakian.** Chromium(VI) handbook. CRC Press, Boca Raton, USA, 800 pg. ISBN: 978-1-56670-608-7. 2005.
36. **H. Furukawa et. Al;** Ultrahigh Porosity in Metal-Organic, *Science*, 2010, Vol. 329 No. 5990, 424-428.
37. **INE.** Metales Pesados [en línea] Agosto 2009. <http://www.ine.gob.mx>
38. **Ismagilov, Z. R., Shkrabina, R. A., Koryabkina, N.A.** (1999). New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion, *Catalysis Today*.47; 51-71.
39. **J.Rowsell, E. Spenser, J. Eckert, J.A.K. Howard, O.M. Yaghi;** Gas Adsorption Sites in a Large-Pore Metal-Organic, *Science*, 2005, 309, 1350.
40. **Johnson, F.M.** The genetic effects of environmental lead. *Mutation Research*. No.410, (1998), p. 123-140.
41. **Lavado M.C, Sun Kou M.R. y Bendezu S.** Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con H₃PO₄. *Rev. Soc. Quím. Perú*, abr./jun. 2010, vol.76, no.2, p.165-178. ISSN 1810-634X.
42. **Leyva R, Flores J.V., Díaz P. E. y Berber M.S;** Adsorción de Cromo (VI) en Solución Acuosa sobre Fibra de Carbón Activado; Vol. 19(5), 27-36 (2008).
43. **Leyva-Ramos R, Jacobo-Azuara A, Diaz-Flores P.E, Guerrero-Coronado R.M, Mendoza-Barron J, Berber-Mendoza M.S.** Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a

- surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 330 (2008) 35–41
44. **Lidija C´ urkovic, Mirjana Fuduric Jelac, Stanislav Kurajica**, Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science* 50 (2008) 872–878
 45. **López-Téllez Gustavo, Barrera-Díaz Carlos E., Balderas-Hernández Patricia, Roa-Morales Gabriela, Bilyeu Bryan**. Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith. *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 480–485
 46. **Lugo Violeta**, Evaluación de un sistema redox-bimetalico acoplado a biosorción para remoción de cr(III) y cr(VI) presente en solución acuosa, tesis doctorado, 2011
 47. **M. Barkat a, D. Nibou b, S. Chegrouche a, A. Mellah a**, Kinetics and thermodynamics studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chemical Engineering and Processing* 48 (2009) 38–47
 48. **Machado A , García N, García C, Acosta L, Córdova A, Linares M, Giraldoth D y Velásquez H**. Contaminación por metales (pb, zn, ni y cr) en aire, sedimentos viales y suelo en una zona de alto tráfico vehicular. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (4) 171-182, 2008
 49. **METCALF, EDDY**. Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. (Tercera edición). McGrawHill. p.360-369.
 50. **Modak, J.M** Natarajan, K.A; Biosorption of metals using nonliving biomass. *Minerals and Metallurgical Processing*. Pp 189-196, 1995
 51. **Mohana Dinesh, Charles U. Pittman Jr**. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 762–811
 52. **Nair, J., Nair, P., Burggraff, A.J. (2000)**. Pore structure evolution of lanthana-alumina systems prepared trough coprecipitation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(9); 1942-46.
 53. **NMX-AA-044-SCFI-2001** análisis de aguas - determinación de cromo hexavalente en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba
 54. **NOM-001-SEMARNAT-1996**. Norma Oficial Mexicana, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
 55. **NOM-002-SEMARNAT-1996**. Norma Oficial Mexicana, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales.

56. **Norma Oficial Mexicana-NOM-127-SSA 2002** "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
57. **Nriagu JO, Nieboer E.** Chromium in the natural and human environments, Volume 20, Wiley Series. John Wiley & Sons, New York. 571, 325 pg.1988.
58. **Perego, C. & villa, P.** (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*. 34; 281-305.
59. **Perry H.R. y Green W.D.** Perry's Chemical Engineers' Handbook. Ed. Mc Graw-Hill. 7ma ed, Australia. 1997.
60. **Reich Thomas J, Koretsky Carla M.** Adsorption of Cr(VI) on γ -alumina in the presence and absence of CO₂: Comparison of three surface complexation models. *Geochimica et Cosmochimica acta* 75(2011)7006-7017
61. **Reyes P.H.** Estudio de la recuperación de Cromo Hexavalente mediante un reactor electroquímico de compartimentos separados por separadores cerámicos; Universidad Politécnica de Valencia; Escuela Técnica Superior De Ingenieros Industriales; Departamento de Ingeniería Química y Nuclear; Tesis Doctoral (2007)
62. **Reyes T. E. D.** Ingenierías, Abril-Junio 2006, Vol. IX, No 31
63. **Rozas R.P.A;** Estudio de adsorción para Cr (VI) utilizando CHACAY (*ulex europaeus*) como carbón activo cubierto con quitosan; Universidad de los Lagos; Puerto Montt, abril 2008
64. **Sánchez-Valente, J., Bokhimi, X., Toledo, J.A. (2004).** Synthesis and catalytic properties of nano-structured aluminas obtained by sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*. 264; 175-181.
65. **Sinfelt J.** Bifunctional Catalysis, in *Advances in Chemical Engineering*, J.W.H. Thomas B. Drew, Editor. 1964, Academic Press: New York and London. P. 37-71
66. **Seung-Moon, K., Yun-jo, L., KI-won, J., Jo-yong, P., Potdar, H.S.** (2007). Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite. *Materials Chemistry and Physics*. 104; 56-61.
67. **Stoeppler M.** Hazardous metals in the environment. Ed. Elsevier. 1ra ed.
68. **Sublet, R. (et al.)** Selection of an adsorbent for Lead removal from drinking water by a point-of-use treatment device. *Water Research*. No.37, (2003), p. 4904-4912.
69. **Tsezos, M y Kéller, D.M;** Adsorption of ²²⁶Ra by biological origin adsorbents, *Biotechnology and Bioengineering*, 25:201-215, 1983

70. **Velasco J.A. y Ramírez M.E**; Estudio de pruebas piloto para el tratamiento de los residuos peligrosos de cromatos de México mediante la aplicación de sulfuro de sodio. [en línea] (2009) <http://www.ine.gob.mx>
71. **Villora J. M., Callejas P. y Barba M.F.** (2004). Influencia de procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones de aguas industriales. Bol. Soc. Esp. Ceram. 43, 75-79.
72. **Volesky, B.** Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy. No.59 (2001), p.203-216.