

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**EVALUACIÓN PRELIMINAR DE TÉCNICAS PARA LA  
RECUPERACIÓN DE CROMO PROVENIENTE DEL  
CURTIDO DE PIELES**

**Tutor:  
Prof. José F. Fernández D.**

**Trabajo Especial de Grado I  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela para optar por el  
Título de Ingeniero Químico,  
por:**

**T.S.U. Ronald G. Suárez G.**

Caracas, Noviembre de 2006.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme fuerza de culminar este trabajo y cerrar una etapa de mi vida.

A mis padres, por todo el apoyo y consideración a lo largo de toda de carrera como estudiante e hijo.

A mis hermanos, por que siempre estuvieron atentos para prestarme su ayuda en los instantes que lo necesitara.

A mi tutor José Francisco Fernández, por toda su paciencia, apoyo incondicional y sobre todo por su estampa exitosa que me sirvió como modelo tanto para la ejecución de este trabajo como en mi estadía en la UCV. De verdad JEFE muchísimas gracias....

A mi tutora y jurado María Rincones que sencillamente es una excelente profesora, le pido disculpas por los alti-bajos que se presentaron en la elaboración del trabajo y le doy gracias a que siempre estuvo dispuesta a escucharme y asesorarme en lo que necesitara.

A la flacuchenta Oneida, que siempre creyó en mi y me apoyo en todos los momentos que sentía que no tenía fuerzas ni ganas... siempre te deberé una chamita. Los 5 años UPEL-UCV™

A mi amigo y compañero de pruebas de tesis Wilmer Martelo que ambos la pasamos duro en esos muestreos.

A las profes del IUT, Nurian, Maria Angélica, Yolanda, Ada, que me ofrecieron su apoyo para la culminación de este Trabajo Especial de Grado, sobre todo con sus regaños...

A los colegas y panas Joaquín, Juan, Yenner que conté con ellos para la ayuda técnica que necesite.

Al personal de la PETA que ofreció sus instalaciones para la elaboración de parte de esta investigación.

A todos los que me ayudaron pero que no recordé cuando escribí estas líneas...

GRACIAS A TODOS

**Suárez G., Ronald G.**

**EVALUACIÓN PRELIMINAR DE TÉCNICAS PARA LA  
RECUPERACIÓN DE CROMO PROVENIENTE DEL CURTIDO  
DE PIELES**

**Tutor Académico: Prof. José Francisco Fernández. Tesis. Caracas. UCV**

**Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2005. 124 p.**

**Palabras Claves:** Curtido de pieles, caracterización, remoción de cromo.

**Resumen:** La Producción Limpia hace aproximadamente 20 años marcó el inicio de una nueva era en el procesamiento de pieles, logrando mayor atención en enfoque de los factores ecológicos. Particularmente en la industria del cuero, este concepto se ha tratado de implementar con la finalidad de encontrar alternativas válidas para mitigar el impacto ambiental debido a las descargas de cromo.

Esta investigación, como componente aplicable de la Producción Limpia, pretendió realizar una evaluación preliminar de técnicas para la recuperación de cromo proveniente del curtido de pieles, sobre la base de una caracterización confiable del efluente de la etapa de curtido.

Para tal fin, se realizó una revisión del estado del arte respecto a las técnicas aplicables a la remoción de cromo de líquidos residuales, encontrando que para las características manifestadas por los efluentes de curtido de las tenerías El Puma y Propiel, la precipitación química se sugiere como técnica de remoción base para el cromo. Específicamente, el tratamiento químico con una mezcla de óxido de magnesio-hidróxido de calcio y con sulfato de aluminio como coagulante, permite disminuir la concentración de cromo del efluente desde 3000-4000 mg/l hasta valores próximos a 20 mg/l con la mínima producción de lodos residuales.

Como punto inicial de investigación, se estableció una caracterización efectiva del efluente de curtido, de acuerdo a validación de los procedimientos descritos en los

Métodos Estándar para el Análisis de Aguas, no registrándose alguna interferencia apreciable por parte de algún contaminante en las determinaciones de los parámetros más relevantes expuestos en la normativa ambiental. Solo con la acotación, que la influencia de contaminantes como el cromo, cloruros y materia orgánica se ve diseminada por efecto de las diluciones necesarias para la ejecución de los análisis, siendo importante entonces la consideración de los errores que involucran los métodos.

En segundo lugar, surge una propuesta de remoción de cromo que implica tres etapas importantes: un tratamiento primario para la eliminación de sólidos, el tratamiento químico del cromo y la adecuación del sobrenadante resultante para su disposición final. De la primera etapa resulta la reducción de más del 50% de los sólidos suspendidos y la totalidad de los sedimentables. De la etapa destinada al tratamiento químico se logra reducir 80% de los sólidos suspendidos, la eliminación del 60% de la Demanda Química de Oxígeno y la remoción de 99% de cromo. Para finalmente, ajustar el contenido de cromo al marco legal con un proceso de intercambio iónico.

Finalmente, determinados los aportes máxicos y desarrollada a escala de laboratorio la precipitación química, queda por evaluar de manera detallada otras técnicas pero enfocadas a una tratamiento final del efluente, por medio del desarrollo de pruebas a escala de laboratorio.

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Pág.
Lista de figuras.....	VII
Lista de tablas.....	VIII
<u>INTRODUCCIÓN</u> .....	1
<u>CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN</u> .....	3
I.1.- Definición y planteamiento del problema.....	4
I.2.- Antecedentes.....	7
I.3.- Objetivos.....	11
<u>CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</u> .....	12
II.1 Actividades del proceso de tenería.....	13
II.1.1 Prácticas de curtido con cromo.....	14
II.1.2 Problemas asociados al método de curtido convencional.....	17
II.2 Química del cromo.....	18
II.3 Medidas adoptadas en la contaminación con cromo.....	24
II.4 Tecnologías de recuperación de cromo.....	27
II.4.1 Precipitación Química.....	27
II.4.2 Bioadsorción.....	32
II.4.3 Adsorbentes.....	35
II.4.4 Separación con membranas.....	39
II.4.5 Intercambio Iónico.....	41

<u>CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO</u> .....	44
III.1 Evaluación confiable de aportes máxicos de contaminantes.....	44
III.2 Estudio y aplicación de la remoción de cromo.....	55
<u>CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE</u> .....	67
IV.1 Acondicionamiento de métodos analíticos.....	68
IV.2 Caracterización de efluentes de tenerías.....	73
<u>CAPÍTULO V. PROPUESTA DE REMOCIÓN DE CROMO</u> .....	79
V.1 Pre-tratamiento del efluente para la remoción cromo.....	80
V.2 Evaluación de técnicas de remoción de cromo.....	81
V.2.1 Remoción de cromo por precipitación química.....	84
V.2.2 Remoción de cromo con resinas de intercambio iónico.....	97
V.3 Propuesta sistema de remoción de cromo.....	99
<u>CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES</u> .....	104
<u>CAPÍTULO VII. RECOMENDACIONES</u> .....	107
<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u> .....	109
<u>ANEXOS</u> .....	115

**LISTA DE FIGURAS**

Figura N°		pág.
1	Solubilidad del hidróxido del metal puro como función del pH	31
2	Equipo de prueba de jarras de velocidad variable	56
3	Sedimentación en conos imhoff	58
4	Montaje de la columna de intercambio con la resina Amberlite IR-120	62
5	Esquema general para el tratamiento de cromo de la etapa de curtido	78
6	Precipitación química aplicada a una muestra de la tenería El Puma C.A de 12350 mg/l en cromo	85
7	Precipitación química aplicada a una muestra de la tenería Propiel C.A de 3828 mg/ en cromo	87
8	Niveles de remoción cromo en función del tiempo para una muestra de 3401 mg/l en cromo de la tenería El Puma C.A	89
9	Niveles de remoción cromo en función del tiempo para una muestra de 3828 mg/l de la tenería Propiel C.A	90
10	Precipitación química concaogulantes en una muestra de la tenería El Puma	95
11	Curva de saturación de la resina Amberlite IR 120 para una solución sintética de cromo de 100 m/l	99
12	Sistema de remoción y recuperación de cromo	102
13	Correlaciones de potencia de los impulsores	118

**LISTA DE TABLAS**

Tabla N°		pág.
1	Descargas específicas para curtido al cromo	18
2	Inversión y periodo de recuperación para plantas de recuperación de cromo	27
3	Estructura metodológica de la investigación	45
4	Límites máximos o rangos de descargas al lago de Valencia y la red hidrográfica tributaria	48
5	Métodos analíticos para la caracterización del efluente de curtido	54
6	Demanda Química de Oxígeno (DQO) para muestras sintéticas de Glucosa Anhidra de 472 mg/l	69
7	Demanda Química de Oxígeno (DQO) para una solución de cromo de 4000 mg/l	70
8	Influencia del cromo en la determinación de iones cloruros	71
9	Efecto de la concentración de cloruros en el ensayo de DQO	72
10	Caracterización del efluente de curtido de la tenería El Puma C.A, muestra del procesamiento de pieles vacunas	75
11	Caracterización del efluente de curtido de la tenería Propiel C.A, muestra del procesamiento de pieles caprinas	76
12	Características de la descargas de curtido en las tenerías venezolanas El Puma C.A y Propiel C.A	77
13	Condiciones propuestas para el proceso de desbaste el efluente de la tenería El Puma C.A	80
14	Condiciones propuestas decantación del efluente de la tenería El Puma C.A.	81
15	Característica d aplicación de las técnicas de remoción de cromo	83
16	Niveles de precipitación química y pH para el efluente de la etapa de curtido de la tenería El Puma C.A y Propiel C.A.	88
17	Niveles de precipitación química para el efluente de la etapa de curtido de la tenería "El Puma C.A"	91



18	Niveles de precipitación química para el efluente de la etapa de curtido de la tenería “El Puma C.A” (mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $\text{MgO}$ )	92
19	Niveles de precipitación química para el efluente de la etapa de curtido de la tenería “El Puma C.A” (mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )	93
20	Efecto del coagulante Sulfato de Aluminio sólido en la precipitación química con $\text{MgO}$ para el efluente de la etapa de curtido de la tenería “El Puma C.A”	94
21	Efecto del coagulante Sulfato de Aluminio sólido en la precipitación química con $\text{MgO}$ para el efluente de la etapa de curtido de la tenería “Propiel C.A”	96
22	Características del afluente posterior al tratamiento químico de la muestra de la tenería el Puma de 3401 mg/l en cromo	97
23	Características de resinas de intercambio iónico para la remoción de cromo en soluciones sintéticas de 100 mg/l y 150 mg/l.	98

## INTRODUCCIÓN

En la industria curtiembre, la piel en tripa es transformada en cuero por medio de una serie de productos químicos y operaciones mecánicas. La baja eficiencia de los procesos químicos y los substratos de la piel generan una contaminación significativa y muy compleja. Por ejemplo, los procesos que son realizados en reactores químicos llamados tambores o botales consumen una gran cantidad de agua y químicos, mucho de los cuales son descargados en las aguas residuales. Las sales de cromo son los agentes curtientes más comunes y sólo parte de éstas reaccionan con la piel, el resto permanece en solución, requiriéndose de técnicas apropiadas, tanto para disminuir los niveles de descargas como para su tratamiento final.

Varios procesos para remover metales pesados de solución acuosa se han desarrollado y actualmente algunos de ellos se usan en el ámbito industrial. Entre estos procesos destacan la precipitación química/sedimentación, la filtración, el intercambio iónico con resinas poliméricas y zeolitas naturales, la adsorción, la ósmosis inversa, separación con membranas y la flotación (Patterson y Minear, 1980). El método de remoción que se seleccione depende de las propiedades físico-químicas y concentración de los contaminantes en solución acuosa.

Este trabajo permitirá adaptar los métodos de remoción y recuperación de cromo para lograr el equilibrio entre la optimización y los costos, mediante la evaluación preliminar de técnicas para la remoción de cromo proveniente del curtido de pieles, bajo la base de una caracterización precisa del efluente, considerando los requerimientos de las pequeñas tenerías existentes en Venezuela y adoptando los métodos convencionales que aún se aplican.

La investigación requiere de una revisión del estado del arte existente en cuanto a remoción de cromo de líquidos residuales y evaluación del método de análisis para la determinación efectiva de los contaminantes presentes en el efluente industrial con las características propias de la etapa de curtido.

Para ello, se presentan en primer lugar una serie de actividades destinadas a ajustar los procedimientos de análisis descritos en el Método estándar, para así obtener una caracterización confiable que defina los aportes máxicos de cada contaminante respecto a la cantidad de pieles procesadas. En segundo lugar, se muestran actividades destinadas a presentar una propuesta de remoción de cromo que incluya aplicación técnicas existentes de manera adecuada e integral.

El desarrollo de las actividades necesarias para la ejecución de esta investigación, se llevará a cabo mediante ensayos a escala de laboratorio en las instalaciones de la Planta Experimental de Tratamiento de Agua (PETA) de la Universidad Central de Venezuela y con la captación de muestras de las tenerías El Puma C.A y Propiel C.A, ubicadas en Mariara (Estado Carabobo) y San Joaquín (Estado Guárico), respectivamente. El licor de cromo que se analizará proviene tanto del procesamiento de pieles de ganado vacuno como de ganado caprino.

En vista, a las características de producción de la industria del cuero y a la ubicación de las tenerías analizadas, el número de toma de muestras en la descarga de la etapa de curtido es bastante limitado para establecer muestreos representativos del proceso. Además, no se dispone de los equipos necesarios para la aplicación a escala de laboratorio de algunas de las técnicas que se presentan como alternativas a la remoción de cromo.

## CAPÍTULO I

# FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

## **I.1 DEFINICIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

En los últimos años se ha observado a nivel mundial que las descargas domésticas e industriales, sin ningún tratamiento o con un tratamiento insuficiente, hacia los ríos, lagos y mares provocan daños ecológicos que se presentan cada vez en mayor aumento. En el ámbito de países desarrollados se están llevando a cabo medidas correctivas, reflejadas en normas cada vez más estrictas sobre los niveles máximos permisibles de elementos contaminantes en los efluentes. En nuestro medio, hay carencia de medidas y normas para realizar un control efectivo, debido a la falta de una política legislativa y a la definición de la forma como cada una de las instituciones del Estado deben intervenir para la protección del medio ambiente.

Algunas industrias están realizando esfuerzos tanto por el factor económico como por las regulaciones ambientales, para reducir las cantidades vertidas y el impacto ambiental que producen los líquidos residuales. Esto ha llevado enfocar sus capacidades en el manejo de esos residuos para retornarlos o reciclarlos en una porción significativa. Particularmente, en la industria del cuero aún se emplean tecnologías tradicionales; en las cuales frecuentemente no se optimiza el uso de químicos, energía y agua. Esta industria se ha ganado una imagen negativa en la sociedad respecto al desapego ambiental de sus operaciones. El procesamiento del cuero es bien conocido por generar efluentes contaminantes, con altos niveles de salinidad, carga orgánica, materia inorgánica, sólidos disueltos y suspendidos, amoníaco, nitrógeno orgánico y contaminantes específicos, tales como, sulfuros, cromo y otras sales metálicas tóxicas (Song et. al, 2004).

La mayoría de los contaminantes generados en la fabricación del cuero pueden atribuirse a la ineficiencia en el uso de los químicos y a las sustancias orgánicas derivadas de la piel durante el procesamiento. En

específico, los procesos de curtido generalmente se ejecutan en tambores, los cuales se caracterizan por un alto consumo de agua y químicos, mucho de ellos se encuentran en las aguas residuales finales. Para asegurar la total penetración y la reacción de los químicos con el colágeno, estos son añadidos en exceso y sólo una parte es retenida por el cuero (Scholz y lucas, 2003).

Las sales de cromo, específicamente el sulfato básico de cromo, es actualmente la sustancia curtiente de mayor uso. Las pieles sometidas a curtido con sales de cromo, tienen una buena resistencia mecánica, una extraordinaria capacidad de teñido y una apropiada resistencia hidrotérmica. Las sales de cromo también tienen una tasa elevada de penetración dentro de los espacios interfibrilares de la piel en tripa. Esto resulta la optimización en términos de calidad del producto. Desafortunadamente, solo una fracción de las sales de cromo usadas en el proceso de curtido reacciona con la piel, el resto permanece en el licor curtiente agotado.

Desde hace años se han realizado esfuerzos con el objetivo de encontrar una alternativa válida para resolver el problema del impacto ambiental en las tenerías debido a las descargas de cromo. Entre las opciones se han considerado procesos mixtos de curtición vegetal y sales de aluminio, las cuales presentan ciertas ventajas pero no han logrado desplazar al cromo como principal agente curtiente (Baricelli et. al, 2001).

El término de “Producción Limpia” hace aproximadamente 20 años marcó el inicio de una nueva era en el procesamiento de pieles, logrando mayor atención con el enfoque de los factores ecológicos. Las principales tecnologías limpias pueden resumirse como: prevención es mejor que reuso, reuso es mejor que reciclaje y reciclaje es mejor que un tratamiento (Raghava et. al, 2003). Básicamente, las medidas adoptadas para minimizar

la contaminación con cromo tienen como principal propósito la reducción de los niveles de descargas, al mismo tiempo que aseguren una distribución uniforme del cromo a largo de sección transversal y espacial de la piel en tripa para que la calidad del cuero no se vea afectada. Las medidas actuales comprenden: incremento de la eficiencia del curtido con cromo, métodos de curtido con alto agotamiento, reciclaje de licores de curtición agotados, recuperación y reuso de cromo a través de técnicas de separación y pre-curtido con agentes sin cromo (IPPC, 2003).

Sin embargo, las medidas de control en planta para mitigar la contaminación en tenerías, generalmente se ha centrado en los métodos de recuperación y reuso, debido a la madurez de la técnica, simplicidad en equipos, flexibilidad de las operaciones y porque no afectan la calidad del producto notablemente. Aunque, actualmente se cree que éstos métodos son la última solución para el problema de residuos contaminantes de tenerías bajo el concepto de Producción Limpia, en muchas de las pequeñas y/o viejas industrias del cuero, el tratamiento convencional es aplicado para la reducción del contenido de cromo a los niveles establecidos en la legislación (Raghava et. al, 2003).

En función de estas razones, se hace necesario el estudio de diferentes métodos para la remoción y recuperación de cromo, tanto como un parámetro de importancia económica, como por los peligros que representan las descargas de aguas de tenerías con alto contenido de cromo al ambiente y a la salud humana, los cuales se hallan bien documentados, así como para el cumplimiento de las restricciones respecto al manejo y descarga de este elemento al ambiente. Este estudio pretende realizar la evaluación preliminar de las técnicas de recuperación de cromo provenientes del curtido de pieles en tenerías, sobre la base de una caracterización representativa y precisa del efluente generado en dicha etapa del proceso productivo.

## **I.2 ANTECEDENTES**

Petruzzelli y colaboradores (1994) evaluaron la factibilidad técnico-económica para la recuperación de cromo y otros metales pesados de aguas residuales de curtiembres en una planta piloto, a través del intercambio iónico con una resina carboxílica electrolítica débil (Purolite-106), la cual es regenerada con una solución alcalina de salmuera con peróxido de hidrógeno. La efectividad en la remoción fue de 90% para una corriente de licor de cromo que fue diluida ( $\approx 1:15$ ) a una concentración de 100-500 mg/l. Se determinó que luego de 30 ciclos en las etapas de saturación-regeneración, la resina disminuyó su capacidad y/o estabilidad.

Panswad y Chavaiparit (1995) estudiaron la recuperación de cromo de aguas residuales de procesos de curtido con cromo, por medio del método de precipitación/redisolución, empleando como agentes precipitantes óxido de magnesio (MgO) a diferentes temperaturas y carbonato de sodio, variando la concentración de los álcalis y el tratamiento con aditivos. La eficiencia del coagulante se evaluó analizando los patrones de sedimentación, tiempo de sedimentación, volumen de lodos, concentración de cromo en el sobrenadante resultante y condiciones de redisolución.

Para el licor de cromo que resultó del tratamiento sin aditivos, al precipitar con óxido de magnesio, la dosis y tiempo de sedimentación óptimos son de dos veces el valor estequiométrico ( $2,3 \text{ g MgO} / \text{g Cr}$ ) y 1 hora respectivamente. La concentración de cromo del efluente se redujo de 2740 mg/l a 48 mg/l, representando 98% de remoción. Usando carbonato de sodio con una dosis equivalente al doble del valor estequiométrico ( $6,1 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 / \text{g Cr}$ ) el sobrenadante contenía 46 mg/l, una eficiencia de remoción de 98% y un tiempo de sedimentación de 17 horas.



Para el agua residual de curtido tratada con aditivos, la dosis de MgO es dos veces mayor al caso sin aditivos ( $4,6 \text{ g MgO} / \text{g Cr}$ ) con una eficiencia de remoción de 97%, con similares conclusiones para  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Los resultados obtenidos para la pruebas de precipitación con MgO y calentamiento se encontraron menos satisfactorios. Las condiciones de redisolución con ácido requieren de 60-90 min, el lodo resultante del caso sin aditivo es más concentrado, por lo que precisa menos ácido. La eficiencia de redisolución varía entre 85-98% y el aumento de temperatura no tiene efecto significativo en la disolución.

Dudamel (1999) estudió la reducción de sales de cromo y el reciclaje de licor de cromo agotado del proceso de curtido. Estableció que la dosis mínima requerida de sales curtientes de cromo es de 5% en base al peso de la piel en tripa, en un equipo a escala de laboratorio, esta aplicación proporciona una disminución en la concentración de cromo total en el agua residual de 34%. Recicló el licor de cromo agotado del proceso de curtido, logrando efectuar 10 ciclos sin alterar la calidad del cuero con un ahorro de 41% en sal de cromo.

Lujano y Acevedo (1999) desarrollaron un proceso de adsorción a escala de laboratorio para la remoción y recuperación de cromo de efluentes de tenerías, empleando gel de sílice modificado como adsorbente. Ensayaron con muestras sintéticas de concentración inicial de 100-1500 mg/l de cromo y con adición controlada de otros iones. Obtuvieron eficiencias en la recuperación de cromo comprendidas entre 43 y 89%.

Kocaoba y Akcin (2002) estudiaron la remoción de cromo de aguas residuales de tenerías por medio de resinas de intercambio iónico. Emplearon en la experimentación dos resinas ácido débil (Amberlita IRC 76 y Amberlita IRC 718) y una resina de intercambio ácido fuerte (Amberlita IR

120). Evaluaron el rango de pH y concentración para establecer el mejor funcionamiento de las resinas mediante la experimentación con muestras sintéticas. Las resinas tipo ácido débil mostraron mejor comportamiento, la concentración óptima de operación fue de 10 mg/l de cromo en un rango de estudio de 5-100 mg/l y el pH óptimo obtenido fue de 5 en un rango de evaluación de 1 a 8.

Scholz y Lucas (2003) realizaron una evaluación técnica-económica a escala piloto de filtración con membranas, para la recuperación y reuso de químicos de curtiembres en los efluentes de los procesos de pelambre, curtido con agentes vegetales, licores agotados de cromo y purificación de corrientes salinas. Mostraron la factibilidad del reciclaje en las corrientes individuales y recuperación apropiada de químicos para el reuso. Seleccionaron membranas tubulares para aplicaciones de microfiltración (MF) y para los ensayos de ultrafiltración (UF) y ósmosis inversa (RO) módulos de membranas de espiral.

En el caso particular del curtido, los cálculos para el escalamiento industrial de una planta de ultrafiltración para la recuperación de 64 m<sup>3</sup>/día de licores de cromo descargados por tenerías de tamaño medio, con curtido de 8000 pieles por semana, presentó un ahorro total anual en cromo recuperado y reducción de rellenos de 80 mil euros. La planta de filtración estaba constituida de 4 módulos de ultrafiltración de 12m<sup>2</sup> cada uno con requerimientos de 320 kW por día. La investigación mostró que la aplicación de tecnologías limpias ofrece la posibilidad de descargas con cero contaminantes, demostrando claramente los beneficios y viabilidad económica de la aplicación de membranas para la recuperación de químicos en la industria del cuero.

Contreras y Orfao (2004) estudiaron alternativas para el manejo de líquidos residuales de la etapa de curtido en la tenería El Puma C.A., ubicada en el Estado Carabobo (Venezuela). Aplicaron medidas de reducción y reciclaje en la etapa de curtido que podrían disminuir el cromo residual en un 92%. Propusieron la recuperación del cromo de ese efluente por precipitación química basándose en eficiencias de remoción de 67-92% obtenidas a escala de laboratorio. Además, realizaron un ajuste al ensayo de la demanda química de oxígeno (DQO) para líquidos residuales de curtido.

Song y colaboradores (2004) estudiaron el tratamiento de aguas residuales de curtiembres por coagulación química, usaron sulfato de aluminio y cloruro férrico como coagulante en el proceso. Evaluaron las condiciones de pH y las dosis óptimas para la mayor remoción de materia orgánica, sólidos suspendidos y cromo. Usando una dosis de 800 mg/l a un pH óptimo de 7,5, obtuvieron una remoción de 38-46% de sólidos suspendidos, 30-37% de remoción de la demanda química de oxígeno, debido a la sedimentación del agua residual y 74-99% de remoción de cromo. Determinaron que el  $\text{FeCl}_3$  produce mejores resultados que el sulfato de aluminio, que la concentración inicial de cromo y el valor de pH del agua residual tienen un gran efecto en la eficiencia de remoción.

Sumathi y colaboradores (2005) estudiaron la aplicación de residuos biológicos de bajo costo en la remoción de cromo de efluentes de tenerías. Demostraron la efectividad del aserrín, concha de arroz, concha de maní y carbón vegetal en la remoción de cromo con experiencias a escala de laboratorio. Las mayores capacidades de adsorción se lograron con aserrín (1482 mg<sub>Cr</sub> / Kg) y concha de maní (159 mg<sub>Cr</sub> / Kg) con porcentajes de remoción alrededor de 94%.

En los trabajos previos de remoción de cromo en solución, se evidencia que muy pocas investigaciones presentan condiciones de separación para efluentes reales de tenerías y en muchos casos experimentan con muestras sintéticas de concentraciones mucho menores a las implicadas en una descarga industrial típica de esta actividad.

Específicamente en el contexto de las curtiembres venezolanas las alternativas expuestas en las investigaciones realizadas, no presentan propuestas y/o condiciones concretas que permitan llevar los resultados de dichas experiencias a escala industrial, razón por la que este Trabajo Especial de Grado pretende ser un aporte inicial en este sentido.

### **I.3 OBJETIVOS**

Una vez analizada la problemática concerniente a las descargas de cromo al ambiente y con basamento en experiencias anteriores, este Trabajo Especial de Grado presenta como objetivo general la evaluación de diversas técnicas para la recuperación del cromo proveniente de tenerías, en términos de la eficiencia del proceso de recuperación y de las oportunidades de reutilización del cromo recuperado.

Para ello, es necesario alcanzar los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Ajustar, en los casos que se requiera, los Métodos Estándar de Análisis para la caracterización del efluente de curtido.
- ✓ Realizar la caracterización físico-química del efluente de la etapa de curtido, con miras a definir el aporte másico de cada uno de los contaminantes presentes.
- ✓ Establecer el estado del arte en tecnologías de recuperación de cromo.
- ✓ Evaluar distintas técnicas para la recuperación de cromo a escala de laboratorio.

CAPÍTULO II  
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## **II. 1 ACTIVIDADES DEL PROCESO DE TENERÍA**

Las tenerías son empresas para el procesamiento de pieles que se utilizan en la industria del calzado y afines. En estas industrias se utilizan principalmente pieles vacunas, de cordero y las de cabra; en una proporción mucho menor las de caballo, las cerdo y reptiles (Romero, 1997). Este procesamiento involucra la estabilización de la matriz putrescible de colágeno (piel del animal) para protegerla de la degradación por microorganismos y esfuerzos termo-mecánicos. Tradicionalmente el procesamiento comprende las operaciones de ribera, curtido, post-curtido y procesos de acabado, las cuales se resumen a continuación:

*a-. Proceso de ribera:* comprende las operaciones de recepción de piel, salado o curado, remojo y/o lavado, pelambre, descarnado, dividido, desencalado y purgado. Su objetivo es preparar la piel para el curtido limpiándola y acondicionándola, además de asegurar la humedad requerida para los subsiguientes procesos. Se calcula que alrededor del 50% del consumo de agua de la curtiembre es empleado en este proceso.

*b-. Proceso de curtido:* comprende las operaciones de piquelado y curtido. En estas operaciones existen variaciones significativas en cuanto a la dosificación de insumos y de reactivos químicos, que dependen del tipo de piel a procesar, del producto requerido y del método empleado.

*c-. Procesos de post-curtido:* comprende las operaciones que se efectúan después del curtido como: escurrido, rebajado, neutralizado, recurtido, teñido, engrasado y secado. Existen grandes diferencias en cada una de estas operaciones, según el tipo de producto que se vaya a obtener.

d-. *Procesos de acabado*: las operaciones de acabado le otorgan al cuero mayor brillo, color, resistencia a la luz, mejorando la calidad del mismo, mediante la incorporación de ciertos aditivos como pigmentos, ligantes acrílicos, cera, penetrante y otros. Mejoran la apariencia estética del producto final (CPTS, 2003).

### **II.1.1 Prácticas de curtido con cromo**

El propósito básico del curtido es la estabilización de la piel en tripa contra el calor, ataque enzimático y esfuerzos termo-mecánicos. Estas propiedades pueden obtenerse a través de tratamientos con agentes curtientes minerales, como sales básicas de cromo, aluminio, zirconio y agentes curtientes orgánicos como los curtidores vegetales, aldehídos, etc. La selección del método y material de curtición depende de las propiedades requeridas del cuero acabado. El sistema curtiente más común está basado en cromo o una combinación de agentes vegetales y cromo.

Convencionalmente, el curtido con cromo involucra un pre-tratamiento para la eliminación del pelo de la piel en tripa con ácido sulfúrico y cloruro de sodio, logrando un pH de equilibrio de 2,8 a 3,0. Esta operación es conocida como piquelado. La piel piquelada es tratada con 6-8% de sulfato básico de cromo (en peso de piel en tripa) usando de 100-150% de agua como medio. Luego de asegurar la penetración de cromo por medio de la examinación de la sección transversal de la piel, el pH del baño de curtido se eleva a 3,8-4,0 usando 10% de solución alcalina. La duración del curtido con cromo varía entre 5 y 24 horas.

Entre los factores que son propios de la operación de curtido con sales de cromo, se tienen (Adzet, 1965; Sreeram y Ramasami, 2003):

*a-. Características de piel piquelada:* La piel en tripa que ha sufrido el tratamiento de pelambre y calero presenta un punto isoeléctrico próximo a 5,2 y por consiguiente una vez piquelada a pH más ácido tendrá mayoría de grupos catiónicos. Para valores de pH fuertemente ácidos, por ejemplo pH 1, los grupos carboxílicos del colágeno estarán muy poco ionizados y las sales de cromo incluso en cantidad reducida penetran muy bien sobre todo el espesor de la piel. A valores de pH menos ácidos se encontrarán más grupos carboxílicos ionizados y las posibilidades de coordinación con sales de cromo serán mayores. Para valores de pH 3,0-3,6 que normalmente se emplean en la curtición al cromo, sólo una parte de los grupos carboxílicos estarán ionizados y disponibles para la coordinación.

*b-. Adición de sales neutras:* A los valores de pH del piquelado es necesario añadir sales neutras a la piel para evitar el hinchamiento ácido y por consiguiente, la reducción de los espacios interfibrilares, necesarios para la penetración de las sales de cromo. La piel piquelada contiene alrededor de un 6% de cloruro sódico y la sal de cromo comercial un 30% de sulfato sódico sobre peso seco de la sal de cromo. Por tanto, el baño de curtido al cromo contendrá muchas sales y aún más si la curtición se realiza en el propio baño de piquelado.

*c-. Tamaño de los complejos:* En igualdad de otras condiciones la cantidad de cromo fijado por la piel viene determinada por el tamaño de los complejos de cromo, que aumentarán su astringencia al aumentar su tamaño, esta característica también influirá sobre la penetración de la sal de cromo hacia el interior de la piel. El tamaño de los agregados moleculares de cromo puede variar según la sal neutra presente.

*d-. Temperatura:* La temperatura es un parámetro que influye en muchos factores de la reacción del cromo con la proteína. La tasa de difusión de las



especies de cromo dentro de la estructura de piel aumenta con la temperatura, cuando es menor a 50°C. El aumento de la temperatura favorece la disolución de la sal de cromo, su hidrólisis, que hace disminuir el valor de pH del baño de curtición, aumenta el grado de polimerización de las moléculas de cromo, es decir su tamaño y astringencia, así como la formación de complejos es más rápida y efectiva.

*e-. Acción mecánica:* El transporte de los iones de cromo dentro de la estructura de la fibra es una condición importante previa al curtido. La acción mecánica sirve para doblar o flexionar la piel y crear las fuerzas requeridas para transportar el licor de cromo dentro de la fibra, mediante la alteración de la presión dentro de la estructura de poros conectados de la matriz. La tasa de penetración depende de la velocidad de agitación, la cual es influenciada por la geometría y velocidad del tambor, así como también es afectada por el tiempo de contacto entre el ion metálico y la proteína.

*f-. Concentración de iones de hidrógeno:* La reacción del cromo con el colágeno involucra grupos carboxílicos de cadenas laterales ionizadas. La rapidez de la reacción depende del número de grupos carboxílicos ionizados en la proteína. Se estima que para valores de pH de 2, 3 y 4 el porcentaje de grupos carboxílico de las proteínas que permanecen ionizados es del orden 1, 9 y 51% del total respectivamente. En la práctica de curtido, los mejores resultados son obtenidos a valores de pH entre 3,8-4,0.

*g-. Tiempo de reacción:* Es el tiempo de contacto entre las sustancias reaccionantes. Está directamente vinculada con la extensión de la reacción cuando la velocidad de reacción está controlada por el proceso de difusión. Se ha determinado que la fijación del cromo aumenta con el incremento del tiempo operacional del curtido, lo recomendado son períodos de aproximadamente 24 horas.

### **II.1.2 Problemas asociados al método de curtido convencional**

Con los métodos de curtición actuales, son muy comunes escasos niveles de agotamiento de 40 a 70% del agente curtiente. Esto se debe principalmente al limitado acceso de las moléculas del agente curtiente a los sitios de reacción y/o a la presencia de especies de poca afinidad con el material curtiente. Los niveles de agotamiento son tan limitados que llevan a descargas de cromo equivalente a casi 160.000 toneladas anuales de sales curtientes, si no se gestionan efectivamente, con un promedio global anual en requerimientos de sales curtientes de alrededor de 400.000 toneladas. Tales descargas conllevan a serios problemas ambientales y elevadas pérdidas de materiales. Un estimado pesimista de las pérdidas en valor económico debido a semejantes ineficiencias en la aplicación del curtido con cromo están por el orden de US \$100 millones por año (Sundar et. al, 2002).

Las agencias de regulación ambiental han declarado estrictas estipulaciones en cuanto a los niveles permisibles de cromo en las aguas residuales, las cuales están el rango de 0,3 a 2,0 ppm (UNIDO, 1991). En el caso de Venezuela y específicamente en la región donde se ubica la tenería El Puma C.A y la tenería Propiel C.A, existen niveles permisibles vigentes de descarga de cromo estipulados en las *Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia*, Gaceta Oficial N°5035, donde muestra que el nivel máximo es de 2 mg/l (Gaceta Oficial, 1999). En la tabla N° 4 se muestra una descarga típica del proceso de curtido sin tratamiento.

**Tabla N° 1.** Descargas específicas para curtido al cromo.

Parámetro	Tecnología tradicional <sup>(1)</sup>	Tecnología estándar <sup>(2)</sup>	BAT <sup>(3)</sup>
Volumen de agua [m <sup>3</sup> /t piel]	4	1	0.5
Sólidos totales [kg/t piel]	225	175	80
Sólidos suspendidos [kg/t piel]	7	7	7
DBO [kg/t piel]	3	3	3
DQO [kg/t piel]	7	7	7
Nitrógeno Total Kjeldahl TKN [kg/t piel]	1	1	0.5
Nitrógeno amoniacal [kg/t piel]	0.5	0.5	0.1
Cromo, Cr [kg/t piel] <sup>(5)</sup>	9	5.2	0.1
Cloruro de sodio [kg/t piel]	116	99	46
Cloruro, Cl <sup>-</sup> [kg/t piel]	70	60	28
Sulfato, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [kg/t piel]	45	30	16
Aceites y grasas [kg/t piel]	1.5 <sup>(4)</sup>	1.5 <sup>(4)</sup>	1.5 <sup>(4)</sup>

Fuente: Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing, W. Frendrup, (1999) /5/.

- (1) Curtido en baños separados. Alta carga de agua, alta dosis de cromo.
- (2) Bajo consumo de agua en el baño, buenas prácticas operativas.
- (3) Piquelado libre de sal. Alto agotamiento de cromo.
- (4) Cuando se añade desengrasante al baño de curtido la carga puede ser más alta.
- (5) El cromo es reportado como cromo elemental.

Los sistemas de tratamiento convencionales adoptados para la remoción de cromo de corrientes residuales producen grandes cantidades de lodos con alto contenido de cromo, el cual está catalogado como residuo peligroso. Más aún, la escalada de costos en el procesamiento de cuero por una parte y el incremento del costo de las sales de cromo por la otra, sugieren practicar una mejor gestión de cromo en las curtiembres como una prioridad económica vital (Sundar et. al, 2002).

## II.2 QUÍMICA DEL CROMO

El cromo se encuentra naturalmente como cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Aunque el cromo inorgánico puede existir en un rango de estados de valencia +2 a +6, cromo (III) y cromo (VI) son los estados de oxidación más comunes. Éstos son intercambiables en el ambiente natural, dependiendo del pH, el potencial redox del medio y de la presencia o ausencia de reductores u oxidantes fuertes. En presencia de compuestos ferrosos, materia orgánica y sulfuros, el cromo (VI) puede reducirse biológicamente a cromo (III). La reacción

$\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  tiene como tal, un potencial redox elevado, por ello, muy pocos oxidantes presentes en sistemas naturales son capaces de oxidar Cr(III) a Cr(VI).

La biotoxicidad del cromo está actualmente sujeta a discusión. Las implicaciones biológicas del cromo son conocidas por variar con el estado de oxidación del ion metálico. El cromo (III) en trazas está incluido entre los elementos esenciales. La implicación de cromo (III) en el metabolismo de la glucosa se considera beneficioso, mientras el cromo (VI) es muy soluble en agua, altamente tóxico y es conocido por sus potenciales efectos cancerígenos sobre los seres humanos (Sreeram, 2003).

El cromo contenido en la corteza terrestre es de 122 ppm, pero el ion metálico está contenido en una forma insoluble, la movilización del ion dentro de la flora y fauna está limitada por la escasa solubilidad del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , forma presente en las minas de cromita. En aguas naturales el cromo trivalente existe como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^+$  y  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ , en forma hexavalente el cromo existe como  $\text{CrO}_4^{2-}$  y como  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . El cromo puede existir en aguas en ambas formas hexavalente y trivalente, aunque la forma trivalente raramente ocurre en agua potable (APHA, 1998).

Datos termodinámicos sugieren que un número de químicos incluyendo oxígeno molecular y óxidos de manganeso (IV) son oxidantes potenciales de cromo (III) bajo condiciones ácidas o alcalinas, mientras que el peróxido de hidrógeno y óxido de manganeso (III) lo pueden oxidar o reducir dependiendo del pH.

Las interconversiones entre Cr(III) - Cr(VI) pueden tomar lugar, cuando los agentes que son capaces de reducir Cr(VI) u oxidar Cr(III), estén presentes y las condiciones operacionales sean apropiadas para que esas reacciones

redox ocurran. Por tanto, las características cinéticas de las reacciones redox que basadas en la termodinámica pueden ser responsables de las interconversiones Cr(III) - Cr(VI) durante las digestiones, requieren de una evaluación rigurosa para el análisis adecuado del contenido de cromo en solución. En base a consideraciones concernientes a la cinética de oxidación de Cr(III), valores de pH próximos a 10, altas temperaturas y elevadas concentraciones de iones  $Mg^{2+}$  y carbonatos, minimizarán la posibilidad de conversión de Cr(III) a Cr(VI) durante la digestión para análisis cuantitativo de muestras (Pettine y Capri, 2005).

### **II.2.1 Cromo trivalente**

Una característica destacada del cromo trivalente es su gran tendencia a la formación de complejos. Al añadir un álcali a una solución de cromo trivalente en cantidad estequiométrica para su neutralización, precipita hidróxido de cromo u óxido hidratado, el cual se comporta como anfótero ya que es soluble en ácidos y bases fuertes. El átomo de cromo trivalente se asocia con seis moléculas o grupos iónicos dadores de pares electrónicos, tales como las moléculas de agua u otros. En solución acuosa el cromo trivalente se encuentra asociado a seis moléculas de agua, formando el ión hexacuocromo  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  (Adzet, 1965).

En un complejo de cromo puede definirse la basicidad como el porcentaje del total de valencias primarias del átomo de cromo que están ocupadas por grupos hidróxilo. Las sales básicas de cromo se distinguen unas de otras por el número de grupos hidróxilo unidos al átomo de cromo. La basicidad puede expresarse en doceavas partes o grados alemanes, en porcentaje y en grados Schorlenmeyer.

Si el átomo de cromo no contiene ningún grupo básico se dice que su basicidad es nula. Si existe un grupo hidróxilo por cada átomo de cromo su basicidad será  $4/12$ , 33,33% o  $33,33^\circ$  Sch. Las sales de cromo de  $66,66^\circ$  Sch de basicidad precipitan en forma de sales básicas de cromo. Se puede considerar que son solubles desde una basicidad de cero hasta alrededor de  $55-60^\circ$  Sch, a basicidades superiores los fenómenos de olificación forman rápidamente agregados mayores que disminuyen su solubilidad y con el tiempo llegan a precipitar.

### **II.2.2 Sales curtientes de cromo**

Existen diferentes sales de cromo que tienen aplicación práctica en la curtición de pieles, pero la de mayor aplicación industrial es el sulfato de cromo.

Los sulfatos de cromo sólidos utilizados por el curtidor son sales básicas de cromo que contienen sulfato sódico. Estas sales se presentan en forma de partículas de color verde. Su contenido de óxido de cromo oscila entre 22-27% y su basicidad suele estar comprendida entre  $33$  y  $52^\circ$  Sch. Existen en el mercado sales de cromo autobasificantes que llevan incorporado el producto basificante y cuya basicidad teórica es de unos  $66^\circ$  Sch. Dichas sales no pueden disolverse en agua puesto que precipitan. Hay algunos curtidores que utilizan licores de cromo con una concentración de 10-11% de óxido de cromo, que presenta la ventaja que al no tener que secarlo, es más económico y que al estar disuelto se puede transportar fácilmente por tuberías.

El sulfato básico de cromo usado en la curtición es una mezcla de varias especies de cromo (III), las cuales existen en equilibrio dinámico. Está determinado que esta sal curtiente de cromo, contiene un gran número de

variaciones en las especies de cromo (III), tales como: grado de polimerización, moléculas de agua asociadas e hidróxilos. La afinidad de varias de las especies contenidas en las sales curtientes con los sitios de enlace del colágeno son ampliamente diferentes.

La retención del cromo por el colágeno durante el curtido puede limitarse por factores como: problema de transporte de los compuestos de cromo dentro de la estructura de la fibra y agregados moleculares del colágeno, cinética inercial de iones de cromo (III), baja afinidad termodinámica de algunas especies para la formación de complejos con los grupos funcionales del colágeno y condiciones inadecuadas de temperatura, pH y relación sólido-líquido en el baño empleado en el curtido. Puesto que la reacción de cromo (III) con el colágeno se lleva a cabo con agua como medio, la química acuosa del ion metálico es muy relevante para el entendimiento de la forma de agotamiento de la sal de cromo en el proceso curtido (Sreeram, 2003).

Para aumentar la acción curtiente de las sales de cromo y que se fijen mejor sobre la piel se acostumbra a basificarlas. Los principales agentes de basificación de las sales de cromo son el bicarbonato y carbonato sódico anhídrido, aunque también se utilizan otros productos alcalinos, tales como el bórax, bisulfito, sulfito, tiosulfato, etc. (Adzet, 1965).

### **II.2.3 Determinación de cromo**

Existen varios procedimientos relevantes de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y los Métodos Estándar para el muestreo y cuantificación de cromo en muestras ambientales. Los protocolos de preparación y preservación de muestras de aguas y aguas residuales están descritas en el Método Estándar 3030, mientras que un método para la digestión alcalina de muestras en suelos para cromo, se muestra en EPA SW846 método 3060 A.

Las muestras que contienen partículas o materiales orgánicos generalmente requieren de pre-tratamiento antes de su análisis. La digestión en muestras con contenidos de metales, es aplicada para reducir la interferencia debido a materia orgánica y para convertir el metal asociado a partículas en una forma (usualmente metal libre) que pueda ser determinado por el método correspondiente.

El método estándar 3030 D muestra detalles en los cuales el proceso de digestión debe aplicarse para la determinación de metales pesados en muestras líquidas, pero falla para hacer recomendaciones en el caso del cromo (Parks et. al, 2004).

Para muestras líquidas ambientales o industriales existen varias técnicas de determinación de cromo. Las técnicas más empleadas incluyen espectrofotometría visible-UV, cromatografía líquida de alto funcionamiento (HPLC), voltimetría de desorción catódica catalítica, espectrofotometría de absorción atómica (AAS) y espectrometría de masa. En los métodos espectrofotométricos, condiciones tales como temperatura y cantidades de reactivos deben mantenerse estrictamente constantes para alcanzar una buena reproducibilidad. La mayor desventaja de estos métodos incluyendo el AAS, es el manejo de matrices de muestras complejas, las cuales deben manejarse en conjunto con los pasos de conversión de cromo (III) a cromo (IV).

El método de espectrofotometría de absorción atómica electrotérmica es apropiado para la determinación de niveles de cromo total bajos (< 50 µg/l) en aguas y aguas residuales, el método espectrofotométrico de absorción atómica de llama y el método de plasma acoplado inductivamente, son



apropiados para la medición de concentraciones en niveles de miligramos por litro (APHA, 1998).

### **II.3 MEDIDAS ADOPTADAS EN LA CONTAMINACIÓN CON CROMO**

Básicamente, las medidas adoptadas para minimizar la contaminación con cromo, se enfocan en la reducción de los niveles de descarga de cromo y al mismo tiempo debe asegurarse una distribución uniforme del cromo en toda la sección transversal y área espacial de la piel tripa para que la calidad de los cueros no sea afectada adversamente.

Las siguientes actividades se presentan en el contexto de curtido con cromo:

#### **II.3.1 Incremento de la eficiencia de curtición con cromo**

El curtido convencional es llevado a cabo en baños largos, característico de agotamientos pobres; 30-50% del cromo aplicado se pierde en las aguas residuales. Sin la introducción de nuevos químicos o tecnologías, las curtiembres pueden mejorar significativamente la retención de cromo. Pueden alcanzar una retención de cromo de 80-90%, con la optimización de los parámetros físico-químicos (pH, temperatura, niveles de los baños y oferta de cromo).

Para mejorar el control de los parámetros de proceso, se requiere la instalación de equipos automáticos de regulación de procesos. Las ventajas obvias son la reducción en: consumo de agentes curtientes, agua residual, efluentes y tratamiento de residuos (IPPC, 2003).

### **II.3.2 Curtido con cromo de alto agotamiento**

Tecnológicamente este método permite el incremento de la retención del cromo en la piel a niveles que exceden el 85% de las sales de cromo usadas. Se emplean aditivos, los cuales tienen la función de facilitar el agotamiento durante el curtido.

Actualmente, están emergiendo sales de cromo modificadas con niveles de agotamiento elevados. Muchos de los métodos de alto agotamiento proporcionan corrientes residuales de la operación de curtido con concentraciones de cromo del orden 300-750 ppm, mientras en sistemas de curtido convencional la concentración de cromo de los baños agotados está en el orden de 2500-4000 ppm (Sundar et. al, 2002).

La técnica puede ser aplicada en plantas nuevas o existentes, pero requiere de la instalación de equipos de control de pH y temperatura. Además, requiere de suministro energético para elevar la temperatura y algunos productos de cuero no pueden ser elaborados con procesos de alto agotamiento de cromo (IPPC, 2003).

### **II.3.3 Reciclaje y reuso de soluciones de cromo**

El efecto del reciclaje de cromo en la descarga de cromo depende de la eficiencia existente en el proceso de curtido, pero en promedio 50% de los baños de curtición agotado pueden usarse.

A través de esta actividad pueden ocurrir pérdidas de calidad. El color del wet-blue puede cambiar y subsecuentemente puede tener un impacto en las operaciones de teñido. Impurezas (proteínas, grasas), surfactantes, agentes enmascarantes y otros químicos del proceso pueden acumularse. Se

requiere un monitoreo y control riguroso para limitar esta acumulación a niveles aceptables.

La técnica es simple de implementar, flexible y aplicable para muchos tipos de cueros. En ambas opciones de reciclaje se requieren tanque de almacenamiento y filtros de mallas para el manejo de la solución (IPPC, 2003).

### **II.3.4 Recuperación de cromo y método de reuso**

En el proceso convencional, el licor residual resultante de la operación de curtido es filtrado y precipitado como hidróxido de cromo usando un álcali. El sulfato de cromo básico es recuperado por la adición de una cantidad calculada de ácido sulfúrico al precipitado. Existen otras técnicas aplicables para este fin, las cuales se detallarán en sección posterior.

El cromo recuperado es reusado como sal curtiente, mezclándolo con sal de curtición fresca. El proceso es simple y fácil de adoptar. La inversión versus el período de recuperación de la inversión para plantas de recuperación y reuso de cromo de varias capacidades se muestran en la tabla N° 2. En la tabla se observa que el sistema es atractivo económicamente, con periodo de recuperación menor a un año para plantas de capacidad de 10 m<sup>3</sup>.

Actualmente, han surgido procesos comerciales semi-continuos para grandes volúmenes de licor agotado de cromo. Sin embargo, el sobrenadante resultante de la recuperación de cromo es rico en sales neutras y procesos de purificación apropiados son necesarios para eliminar los sólidos totales disueltos adicionales en el efluente. Además, el sistema no es económicamente atractivo para el sector de pequeña escala en la industria del cuero (Sundar et. al, 2002).

**Tabla N°2.** Inversión y periodo de recuperación para plantas de recuperación de cromo.

Capacidad de la planta (m <sup>3</sup> )	Costo Capital (US \$)	Período de pago (años)
2,0-3,0	11000	alrededor de 3,0
3,0-5,0	13300	alrededor de 2,0
5,0-7,0	16600	Menor que 1,5
8,0-10,0	18900	Menor que 1,0

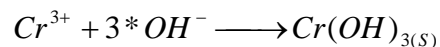
Fuente: Sundar et. al, 2002

## II.4 TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN DE CROMO

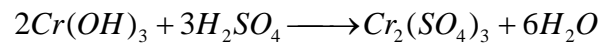
A continuación se describen las tecnologías aplicables a la recuperación de cromo y método de reuso para la gestión de aguas residuales de curtiembres.

### II.4.1 Precipitación Química

La precipitación química del cromo trivalente se lleva a cabo bajo condiciones alcalinas bien conocidas de acuerdo a la reacción:



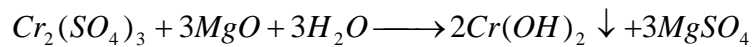
El precipitado obtenido es posteriormente disuelto con ácido sulfúrico:



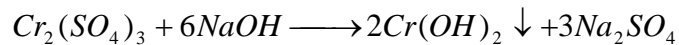
Cualquier tipo de álcalis precipita sales de cromo; sin embargo, los álcalis más fuertes presentan mayor rapidez de reacción y una coagulación relativamente lenta.

Como agente precipitante se utilizan con mayor frecuencia óxido de magnesio ( $MgO$ ), aunque también se pueden utilizar otros agentes como hidróxido de sodio ( $NaOH$ ), carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) y cal ( $Ca(OH)_2$ ). Las reacciones que se llevan a cabo para precipitar químicamente el cromo en estado de oxidación +3 son las siguientes:

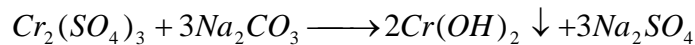
Con óxido de magnesio:



Con hidróxido de sodio:



Con carbonato de sodio:



**a- Efecto de agentes precipitantes y aditivos:**

Los álcalis hidróxido o carbonato de sodio deben añadirse lentamente con agitación y como una solución caliente casi saturada: 110 - 120% respecto a la relación estequiométrica. Cuando se emplea  $MgO$ , debe añadirse como polvo o bombeado como una masa fina de partículas, en vista que, el tamaño y estructura del óxido de magnesio influyen en la rapidez de reacción y las propiedades de sedimentación del precipitado.

La precipitación usualmente lleva más de tres horas. Con la aplicación de álcalis fuerte el lodo de óxido de cromo altamente hidratado cae formando una suspensión con partículas muy finas y con un elevado tiempo de sedimentación. La reducción del gran volumen de lodo es logrado por medio de polímeros floculantes. Estos son dosificados como una solución

preparada de acuerdo a las instrucciones del proveedor, la cantidad debe chequearse y ajustarse experimentalmente.

Con precipitación con MgO se forma lodo de óxido de cromo hidratado con una estructura cristalina y un corto tiempo de sedimentación. El valor de solubilidad del óxido de cromo hidratado generado es extremadamente bajo ( $2,9 \cdot 10^{-29}$  aproximadamente), por tanto, ese precipitado es teóricamente insoluble en el agua. En la práctica, sin embargo, la concentración de cromo en el líquido tratado es próxima a 5 mg/l (Ludvík, 2000).

La coagulación y sedimentación de coloides de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  están modificadas por la cantidad y tipo de impurezas iónicas ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{NO}_3^-$ ). El uso de cal (hidróxido de calcio) precipita y remueve en mayor cantidad especies de carbonato y polifosfatos de la solución, mientras también provee sitios iónicos fijos doblemente cargados para ayudar en la coagulación de los coloides de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  cargados negativamente que existen a valores de pH cercanos a 8 (Thomas y Theis, 1976).

El hidróxido de calcio es el precipitante más comúnmente usado. Para alcanzar efectivamente la precipitación de todo el cromo, se añaden sales de aluminio y/o hierro con la cal. Para reducir el volumen precipitado, deben adicionarse polielectrolitos orgánicos previo a la sedimentación y filtración (Ludvík, 2000).

El uso de polielectrolitos para la floculación y estabilización de sistemas de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , puede o no ser una alternativa efectiva. Dependiendo de los complejos presentes en un sistema residual particular. Alcalinidad por bicarbonato de 250 mg/l como  $\text{CaCO}_3$  y concentración de polifosfatos de 30 mg/l como P, pueden causar complejos apreciables y pueden hacer que

alternativas a la neutralización con cal sean poco prácticas (Thomas y Theis, 1976).

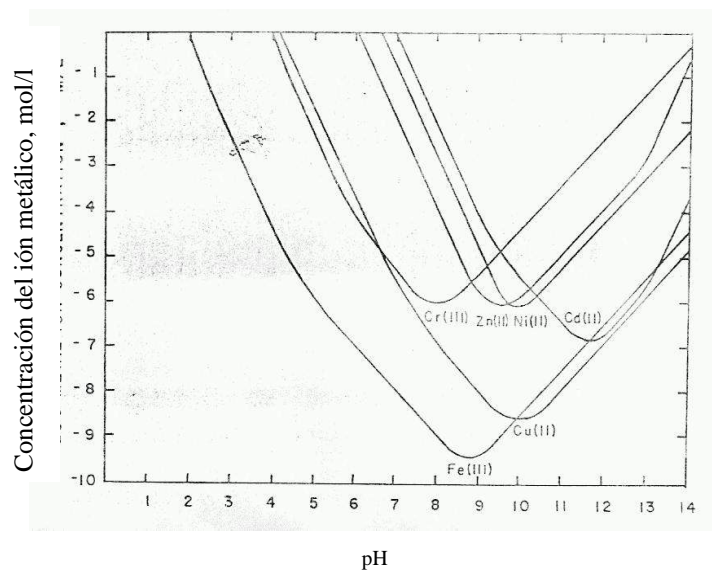
Anteriores investigaciones muestran que el cromo (III) puede precipitarse por todos los compuestos básicos comunes, pero las características de sedimentación del precipitado formado por la reacción con óxido de magnesio son superiores, debido a esto, el volumen del lodo es mínimo (Thongchai, 1995).

**b-. Efecto del pH y temperatura de la solución:**

En aguas industriales que contienen metales existen en solución una serie de complejos formados por hidróxidos y otros iones. Cada uno de estos complejos se encuentran en equilibrio con la fase sólida (precipitado) y la suma de estos define la solubilidad total del ión metálico. El mínimo de solubilidad ocurre a un valor de pH específico y la solubilidad total del metal aumenta a menores y mayores valores de ese pH (Patterson y Minear, 1980).

La mínima solubilidad para cada metal ocurre a un valor de pH específico, esto proporciona como mínimo las bases teóricas para la optimización de la remoción de un ión metálico en solución. En la figura N° 1 se muestra la concentración del ión metálico soluble en equilibrio con su respectivo hidróxido insoluble en función del pH.

Los valores teóricos de solubilidad en casos reales no son alcanzados debido a factores como: composición del agua residual, variación de temperatura y sistemas no equilibrados. Por tanto, la determinación de las condiciones apropiadas para establecer la recuperación del metal pesado implica experimentación.



Fuente: Thomas y Theis, 1976.

**Figura Nº 1.** Solubilidad del hidróxido del metal puro como función del pH.

Las condiciones óptimas para la precipitación de sales de cromo es un pH 8,5 – 9,0. Bajo condiciones estándar, el pH normalmente no debe exceder en 10, porque el hidróxido de cromo se redisuelve a pH elevados. Cuando se emplea óxido de magnesio como agente precipitante, el valor del pH debe estar comprendido en el rango de 8,0 – 9,0 (Ludvík, 2000).

La temperatura apropiada para la precipitación es 35–40°C. Para precipitaciones de líquidos residuales de curtido de alto agotamiento es deseable elevar la temperatura entre 60 – 80°C. Mayores concentraciones de agente enmascarantes y otras sustancias orgánicas, requieren mayores temperaturas para la precipitación.

### c-. Condiciones para la disolución:

La disolución de cromo por ácido sulfúrico depende del tiempo de mezclado y del tipo de precipitado, característica del lodo o torta de filtrado. La recuperación de la solución de  $\text{Cr}_2\text{SO}_4$  bajo el escenario de licor de cromo



residual sin aditivos estará más concentrada que aquel líquido residual con aditivos bajo iguales condiciones, porque requerirá menos ácido sulfúrico para la disolución. Valores de pH menores a 3,5 son muy efectivos para la disolución, con eficiencias de recuperación tan altas como de 85 – 98%. El incremento de la temperatura no tiene un efecto significativo sobre la disolución del precipitado (Kabdasli et. al, 1993).

#### **II.4.2 Bioadsorción**

El uso de bioadsorbentes de fuentes naturales o industriales, puede proporcionar una solución eficiente y competitiva para el tratamiento de aguas residuales, particularmente para grandes volúmenes de soluciones diluidas.

La factibilidad económica y ecológica de los procesos de bioadsorción dependen de la capacidad de retención del metal en el bioadsorbente, para alcanzar la concentración máxima permisible en la descarga del agua residual y de la habilidad del eluyente para liberar el metal inmovilizado en la subsiguiente recuperación. Además, la regeneración del bioadsorbente para el uso en múltiples ciclos de absorción - desorción, contribuyen a efectividad de costos en el proceso (Ferraz et. al, 2004).

Los fenómenos de bioadsorción están descritos para un amplio rango de biomazas no vivientes como cortezas, semillas, conchas, así como también, biomazas vivientes como hongos, bacterias, levaduras, musgos, plantas acuáticas y algas. Las investigaciones indican que no se han realizado muchos trabajos con biomazas vivientes para la remoción de metales pesados.

### **a-. Factores que afectan la bioadsorción de metales**

Los procesos de biosorción están en función del equilibrio químico existente bajo las condiciones fisicoquímicas del efluente a tratar. De tal manera que se ve afectado por factores como los siguientes:

- pH y temperatura.
- La presencia de ciertos iones, tales como el calcio y el sodio.
- Concentración de los iones metálicos.
- Difusión de los iones a través de la biomasa.
- Solubilidad de los metales.
- Radio atómico del metal.
- Distribución de los iones en solución.
- Formación de complejos de iones metálicos.

### **b-. Ventajas**

Crecimiento independiente, la biomasa inactivada no está sujeta a limitaciones por toxicidad. No se requiere de nutrientes en el efluente a tratar y no existen problemas de disposición de los metabolitos producidos o de nutrientes no consumidos, ya que el proceso no es gobernado por factores fisiológicos. El efluente no necesita adecuación alguna y la remoción de metales es rápida y eficiente. Los metales se pueden desorber fácilmente y recuperarse. El metal es depositado sin alterar su estado químico, es muy poco sensible a la desorción espontánea.

### **c-. Desventajas**

Rápida saturación, cuando se han ocupado los sitios de interacción entre el metal y la biomasa. Se hace necesario desorber el metal para poder seguir el proceso de captura de metales con dicha biomasa. La eficiencia del proceso

se ve afectada por el pH del efluente contaminado y de la especiación del metal en el mismo. Además, el proceso se ve afectado por las condiciones fisicoquímicas y nutricionales de la etapa de precultivo del material biosorbente. Este no es un proceso potencial para la biodegradación de compuestos organometálicos. El desarrollo de estos procesos biológicos es limitado, ya que la producción del material biosorbente ocurre en una etapa de precultivo.

#### **d-. Agente Regenerador o Eluyentes**

La eficiencia de la recuperación del metal depende de la selección del eluyente y de las condiciones de elución. La disminución del pH mediante ácidos minerales, provoca la desorción del metal como resultado de la competición entre protones e iones metálicos por los sitios de enlace.

Ácidos minerales tales como, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> y ácidos orgánicos como CH<sub>3</sub>COOH, son eficientes agentes de desorción, aunque concentraciones elevadas puede causar daños al bioadsorbente, limitando su uso en posteriores ciclos de adsorción. Los carbonatos son eluyentes eficientes, dado que forman complejos con iones metálicos. Sin embargo, la biomasa puede deteriorarse debido al elevado pH de equilibrio. Agentes quelantes fuertes, como EDTA, son otros de los agentes eluyentes comúnmente usados.

Las características principales de eluyentes usados en la recuperación de metales, son: no tóxicos, no causar daños al bioadsorbente para permitir el reuso y alcanzar la máxima recuperación a la menor concentración posible. El parámetro importante para la optimización puede expresarse por una relación sólido líquido (S/L), masa de bioadsorbente cargada por volumen de eluyente (Ferraz et. al, 2004).

### **II.4.3 Adsorbentes**

Procesos como la precipitación química ha sido desarrollado para la remoción y recuperación de metales pesados de aguas residuales. Sin embargo, el proceso de precipitación es costoso, presenta dificultades operacionales por el uso de ácidos y no siempre proporciona una tasa de remoción satisfactoria respecto a los límites de control de contaminación de las corrientes residuales. Las resinas de intercambio iónico frecuentemente son bastante costosas. La adsorción se ha convertido en uno de los métodos más usados para el tratamiento de aguas residuales.

La adsorción de metales pesados presentes en aguas depende de varios factores que se relacionan: la constitución química del agua, las formas en que se encuentran las especies de metales pesados, la textura y grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente. Variables como el origen, tipo y tamaño del adsorbente, pH de la solución, temperatura, tiempo de contacto e interacciones competitivas con otros componentes del agua influyen la retención de metales en el carbón activado (Bansal et. al, 1998).

La tecnología de adsorción puede ser aplicada con cualquier tipo de adsorbentes que tengan una red porosa lo suficientemente amplia como para retener por adsorción los cationes a depurar. En presencia de grandes cantidades de materia orgánica en suspensión, los microporos de los adsorbentes pueden obstruirse reduciendo su eficacia conforme progresa la adsorción. Una regeneración combinada mediante la eliminación de DBO y DQO seguida de la remoción de los cationes pesados por un adsorbente adecuado, podría ser suficiente para depurar corrientes industriales. Si el adsorbente, además de un efecto de tamiz molecular completa su acción por

intercambio iónico con los cationes a eliminar, el efecto podría ser más completo.

#### **a-. Carbón activado**

La adsorción con carbón activado es un proceso unitario importante usado para la remoción de líquidos miscibles y sólidos disueltos en líquidos. Éste es frecuentemente un método muy económico para la separación de tales materiales, particularmente cuando están en bajas concentraciones. Es un adsorbente con un alto contenido de carbón y una superficie interior elevada, debido a su gran volumen de poros. Es producido a partir de diferentes materiales carbonáceos, incluyendo diferente especies de biomasa, en su mayor parte, madera, cortezas y conchas.

La adsorción de iones metálicos de solución acuosa sobre carbón activado se debe a las interacciones entre los iones en solución y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón. Entre estos grupos funcionales oxigenados están los grupos: carboxílicos, fenólicos, carbonílicos, quinónicos y lactónicos. Los valores de pH y temperatura de la solución y la presencia de sales cambian la carga de la red superficial de las paredes del carbón y el equilibrio entre los diferentes complejos catiónicos y el agua (Milich et. al, 2002).

Un problema general en el uso de los carbones activados en la retención de iones metálicos (que también es común a todos los procesos de adsorción) es la regeneración del adsorbente después de su uso. Un adsorbente puede ser muy eficaz en el proceso de retención, pero si no se puede regenerar para volver a ser utilizado, su uso no sería económicamente rentable. Cuando la adsorción es de tipo físico la regeneración del carbón activado no suele presentar problemas, pero cuando la adsorción implica la fijación de los

iones en sitios activos de la superficie, la regeneración dependerá de la fortaleza de la unión entre el ión y la superficie del carbón.

### **b-. Arcillas Naturales**

Las arcillas son materiales naturales constituidos por granos finos, generalmente forman una aglomeración cuando se les agrega una determinada cantidad de agua y endurecen cuando se secan ó calcinan. La caolinita, la vermiculita y la esmectita forman parte de la familia de las arcillas. Las caolinitas son filosilicatos tipo 1:1, es decir, constituidos por una capa de tetraedros de silicio y una capa de octaedros de aluminio. Las vermiculitas y las esmectitas son filosilicatos tipo 2:1, con dos capas de tetraedros de silicio separadas por una capa de octaedros de aluminio. Reemplazos isomórficos del  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en la capa tetraédrica y del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{3+/2+}$  en la capa octaédrica, originan déficits de cargas en la estructura, los cuales son compensados por cationes tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ubicados en el espacio interlaminar y de fácil intercambio.

En los últimos años han cobrado mucho interés los estudios relacionados a retenciones de diferentes metales pesados nocivos sobre arcillas, con el objeto de analizar: a) el impacto sobre el suelo, ya que ellas forman parte de su constitución y b) la utilización de arcillas como materiales adsorbentes aprovechando este recurso natural existente en muchos países.

### **c-. Zeolitas**

Las zeolitas son grupos de minerales de tipo tectosilicatos. Éstas comprenden una gran familia de estructuras cristalinas, minerales aluminosilicatos hidratados que contienen cationes alcalinos y alcalinotérreos, tales como el sodio, calcio y potasio, así como también agua

en su red estructural. Las zeolitas tienen una estructura tridimensional basada en las uniones de  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  y  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  en coordinación poliédrica. Todos los oxígenos en cada esquina de los tetraedros están compartidos con tetraedros similares. La división de los oxígenos en los tetraedros  $\text{SiO}_4$  genera una estructura eléctricamente neutra. La sustitución isomórfica del aluminio en los tetraedros  $\text{AlO}_4$  crea una estructura cargada negativamente que es balanceada eléctricamente por los cationes intercambiables.

Las zeolitas pueden ser sintéticas o naturales. Éstas últimas se forman en una variedad de entornos geológicos, y son formados de materiales precursores tales como la ceniza volcánica, arcilla, feldespatos, sílice biogénica y formas de cuarzos. Entre ellas, las más abundantes parecen ser la mordenita, clinoptilolita, erionita, chabazita, phillipsita y analcita.

En la adsorción con zeolitas, tales como, la clinoptilolita y chabazita, es posible afectar el pH de la solución especialmente en sistemas por cargas. Calcio y sodio con los cationes mayormente liberados a la solución y carbonatos/bicarbonatos son los mayores aniones. Este punto es el mayor problema en investigación en zeolitas naturales; estos no son productos puros, sino que más bien, contienen una variedad de impurezas tales como calcio, carbonatos arcillas, etc.

#### **d-. Efecto del pH de la solución**

El pH juega un papel muy importante en la adsorción de iones metálicos en adsorbentes. La carga de la superficie del carbón y las especies o hidrocomplejos que forma el ion metálico en solución acuosa son muy dependientes del pH de la solución. A pH menores del punto isoeléctrico (PIE) la carga de la superficie es positiva y esto favorece la acumulación de aniones en la superficie, mientras que a pH mayores del PIE la carga es

negativa, promoviéndose la acumulación de cationes en la superficie. Dependiendo del pH de la solución, la adsorción de un ion metálico puede ocurrir por: atracción electrostática, reacción química, intercambio iónico o una combinación de todas estas. A bajos pH, los iones ( $H^+$ ) compiten con los metales por los sitios de intercambio en el sistema, de ese modo los segundos se liberan parcialmente. Los metales son completamente liberados sobre condiciones extremas de acidez. La adsorción es mínima a pH 2, esto es debido a las altas concentraciones y a la gran movilidad de los iones  $H^+$  (Anndurai, 2002).

En la remoción de  $Cr^{3+}$  por adsorbente la dependencia del pH de la solución es notable. Con incrementos en el pH de la solución pueden formarse compuestos complejos doble y multinucleicos aumentando el grado de hidrólisis y polimerización de complejos de  $Cr^{3+}$ . Durante este proceso los grupos aniónicos carboxílicos se introducen en el interior de los complejos para sustituir los ligandos de bajo peso molecular. Entonces, se forman complejos estables de estructuras regulares tridimensionales de  $Cr^{3+}$  con grupos aniónicos carboxílicos.

#### **II.4.4 Separación con membranas**

Una membrana es una barrera semi-permeable a través de la cual sólo ciertas especies químicas pueden difundir. La tecnología de membranas tiene una amplia aplicación en el tratamiento de aguas residuales y en la desalinización a través de la ósmosis inversa. En estos procesos, una diferencia de presión a través de la membrana es usada para superar el gradiente de presión osmótica. Las pequeñas moléculas de agua literalmente pasan a través de la membrana semi-permeable, mientras las especies de solutos más grandes son retenidas (Scholz y Lucas, 2003).



Los materiales empleados en este caso son polímeros como acetato de celulosa, polisulfonas y poliamidas. Estos materiales porosos están montados sobre substratos estructuralmente resistentes, ya sea en forma tubular o en forma de un enrollado espiral (Simonet, 1986).

La capacidad de retención de diversos tamaños de partículas y el principio activo conducen a la siguiente subdivisión:

- *Filtración ordinaria*: pasan todas las moléculas, rechaza partículas mayores a 1,0 micras. Opera a bajas presiones.
- *Microfiltración (MF)*: rechaza moléculas mayores a 100.000 Å y partículas mayores a 500 Å. Opera de presiones bajas a moderadas.
- *Ultrafiltración (UF)*: rechaza moléculas mayores a 200 Å y partículas mayores a 15 Å. Operación a presiones moderadas.
- *Nanofiltración (NF)*: Rechaza moléculas mayores a 150 Å y partículas mayores a 5 Å. Operación a presiones moderadas a altas.
- *Ósmosis Inversa (RO)*: Rechaza prácticamente todas las moléculas y partículas. Operación a presiones altas.

La nanofiltración es una tecnología emergente que combina la presión de filtración, con el uso de membranas cargadas negativamente. Muchos aniones multivalentes y orgánicos de alto peso molecular son retenidos, mientras que las sales monovalentes pasan a través de la membrana. Tal característica está siendo aplicada en la recuperación y reuso de residuos de efluentes en industrias curtiembres, azucareras y textiles (Kentish y Stevens, 2001).

Los procesos con membranas están ganando amplia aceptación en muchas industrias, sin embargo, su aplicación dentro de la industria del cuero es muy limitada y aún se está buscando admisión a escala comercial. Algunas de las

técnicas de separación se están reemplazando por tecnologías de membranas, dada su efectividad en costos.

La principal ventaja de los procesos a base de membranas es que la concentración y separación es alcanzada sin un cambio de estado, sin uso de químicos o energía térmica. De esta manera, el proceso es eficiente en energía e idealmente apropiado para aplicaciones de recuperación.

Las operaciones para el tratamiento de residuos de cromo son variados e incluyen descarga directa, reciclaje directo, precipitación y deposición del cromo en fase sólida o regeneración como sulfato de cromo. Por razones técnicas, ambientales y económicas estas opciones no son universalmente aplicables. El principal problema en el reciclaje de licores agotados de cromo es la acumulación de compuestos lipolíticos, sales disueltas y otras impurezas orgánicas que afectan la calidad del cuero. Una combinación de UF y RO puede ser usada para la remoción de tal contaminación y para mantener la calidad del licor de cromo reciclado de manera directa (sin precipitación química). Alternativamente, previo a precipitar y redissolver el lodo de cromo, se podría refinar o purificar los contaminantes que generalmente están contenidos en los efluentes, a través de la combinación de la aplicación de membranas de UF y RO. De ese modo, se puede recuperar el cromo con mayor pureza (Scholz y Lucas, 2003).

#### **II.4.5 Intercambio Iónico**

El intercambio iónico es un proceso reversible de intercambio de iones entre una solución y un sólido insoluble en contacto con ella. Este cuerpo sólido, llamado intercambiador iónico, tiene que poseer ciertas características. En primer lugar, debe ser un compuesto iónico y en segundo debe poseer una

estructura molecular suficientemente porosa o abierta para permitir que los iones entren o salgan de ella por difusión.

Una resina de intercambio iónico puede ser caracterizada por su capacidad o por su fuerza ácida o básica. La capacidad es la característica más importante de un intercambiador de iones, pues indica la cantidad de iones que puede absorber un intercambiador. La capacidad total ó teórica indica la cantidad total de iones intercambiables por masa o volumen de resina seca. Por otra parte, la capacidad útil es la que puede aprovecharse en una columna de intercambio bajo las condiciones seleccionadas, es decir, la cantidad de iones que realmente se intercambian por masa o volumen de resina seca (Peters et. al, 1974).

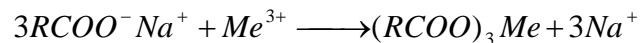
Existen tecnologías patentadas de intercambio iónico, donde una corriente del licor segregado es tratada en una columna con resinas carboxílicas donde el cromo y/o otros metales trivalentes son retenidos en ésta. Estos procesos de intercambio son versátiles y eficientes, con un mínimo requerimiento de espacio, presentan el riesgo inherente a toda operación con resinas: taponamiento por crecimiento de bacterias o por deposición de materia coloidal en los poros de la resina. La susceptibilidad al ataque por ácidos fuertes es otro inconveniente potencial. El uso de resinas más robustas o la sustitución de éstas por zeolitas naturales ó adsorbentes inorgánicos (siempre que no ocurra acumulación de cromo en el adsorbente) son opciones abiertas a estudios (López et al, 2001).

En los procesos de intercambio iónico, el volumen de material adsorbente incrementa proporcionalmente con la carga del soluto, de esta manera concentraciones elevadas de solutos, implican equipos de grandes dimensiones, lo cual hace al proceso económicamente poco viable. Las

aplicaciones están típicamente limitadas a niveles de contaminantes no mayores a 1000 ppm (Kentish y Stevens, 2001).

En la etapa de saturación, la resina está parcialmente hidrolizada en la forma Na/H y la operación es estrictamente controlada por las condiciones de pH. El rango de pH de operación debe ser lo suficientemente alto para evitar la hidrólisis completa y con ello la inactivación hacia el intercambio de especies de cromo, pero debe ser lo suficientemente bajo para evitar la precipitación de hidróxido del metal dentro de la resina (Petruzzelli et. al, 1994).

La reacción de intercambio en metales es resumida de la siguiente forma:



Donde:

R: resina

Me: Metal

Una vez agotada la resina, el proceso de regeneración y/o liberación de los cationes metálicos polivalentes retenidos en la estructura de la resina, se realiza a través de soluciones ácidas o alcalinas. Este proceso es muy complicado y de su efectividad dependerá en gran parte la factibilidad de aplicación de un proceso de intercambio iónico en la remoción de metales pesados.

**CAPÍTULO III**  
**MARCO METODOLÓGICO**

En esta sección se desarrolla el esquema metodológico propuesto para el logro de los objetivos planteados en la remoción de cromo del efluente líquido de la etapa de curtido. La investigación se divide en las siguientes etapas:

- ✓ Evaluación confiable de aportes másicos de contaminantes
- ✓ Estudio y aplicación de la remoción de cromo

Las actividades que implican el desarrollo de estas etapas de acuerdo a los objetivos planteados, se presentan en la siguiente tabla:

**Tabla Nº 3.** Estructura metodológica de la investigación.

<b>Etapa</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Actividades</b>
Evaluación confiable de aportes másicos de contaminantes	Ajustar, en los que se requiera, los Métodos Estándar de análisis para la caracterización del efluente de curtido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inducción al proceso productivo y recolección de muestras</li> <li>• Acondicionamiento de los métodos analíticos</li> </ul>
	Realizar la caracterización físico-química del efluente de la etapa de curtido, con miras a definir el aporte másico de cada uno de los contaminantes presentes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinación del volumen de líquidos residuales de la etapa de curtido</li> <li>• Caracterización físico-químicos de muestras</li> </ul>
Estudio y aplicación de la remoción de cromo	Establecer el estado del arte en tecnologías de recuperación de cromo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aplicabilidad de las técnicas de remoción de cromo en efluentes de curtido</li> </ul>
	Evaluar distintas técnicas para la recuperación de cromo a escala de laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ensayos de remoción de cromo</li> <li>• Elaboración de la propuesta de remoción de cromo</li> </ul>

### **III.1 EVALUACIÓN CONFIABLE DE APORTES MÁSCOS DE CONTAMINANTES**

A continuación se describen actividades requeridas para lograr los objetivos correspondientes a esta etapa:

#### **III.1.1 Inducción al proceso productivo y recolección de muestras**

Esta actividad comprende la visita a las instalaciones de las empresas colaboradoras para la ejecución del proyecto (Tenerías El Puma C.A y Propiel C.A). Se desarrolló de la siguiente manera:

- En los días destinados al muestreo de la tenería, se realizó un seguimiento al proceso productivo para visualizar el funcionamiento de cada etapa y ubicar dentro del ciclo de procesamiento los posibles días de ejecución del curtido e instantes de descarga del efluente de interés.
- Se tomó nota de las cantidades de pieles manejadas en el ciclo productivo que se fuera a estudiar. Específicamente en el proceso de curtido, se requirió conocer las cantidades de químicos manejados, así como el tiempo y condiciones del proceso.
- Se recolectó la muestra manualmente del botal, al momento de la descarga del licor residual de curtido, una vez que el proceso de curtido finalizó. Se recogió la muestra en contenedores de 20 litros al iniciar y finalizar la descarga, para considerar una mezcla representativa del botal.
- Se efectuaron al instante las determinaciones de pH y temperatura. La muestra se trasvasó a los contenedores adecuados y se transportó en una cava refrigerada hacia los laboratorios de análisis, según como lo especifica los procedimiento de tratamiento de muestras (APHA, 1998).

- Se almacenaron y preservaron las muestras en condiciones adecuadas en los laboratorios de la Planta Experimental de Tratamiento de Agua (PETA) de la UCV, para su posterior análisis.

### **III.1.2 Acondicionamiento de los métodos analíticos:**

El análisis de cromo y demás parámetros que caracterizan la carga contaminante del efluente líquido de un proceso de curtido, se llevó a cabo a través de los procedimientos descritos en el método estándar para el análisis de agua y aguas residuales (APHA, 19998). Los análisis se efectuaron en las instalaciones de la Planta Experimental de Tratamiento de Aguas (PETA) de la UCV.

En vista que el método estándar de análisis es aplicado comúnmente en la caracterización de aguas residuales domésticas y potables, los ensayos aplicados a efluentes líquidos industriales pueden presentar en algunos casos interferencias para la determinación de un contaminante en particular, originadas por otros contaminantes presentes en la muestra.

Los parámetros destacados en una descarga del proceso de curtido y denotados en los Decreto N° 883 referido a las descargas de aguas residuales a cuerpos de agua y N° 3129 referido a las Normas para la Clasificación y el Control de Calidad de las aguas de la cuenca del Lago de Valencia, son los siguientes: temperatura, pH, sólidos totales, sólidos suspendidos, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), cromo total (Cr), cloruros (Cl<sup>-</sup>), sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), fósforo (P), nitrógeno total (N) tal como se aprecia en la tabla N° 4.



**Tabla N° 4.** Límites máximos o rangos de descargas al Lago de Valencia y a la red hidrográfica tributaria

Parámetros Físico-Químicos	Límites máximos o rangos
Aceites minerales e hidrocarburos	20 mg/l
Aceites y grasas vegetales	20 mg/l
Demanda Biológica de Oxígeno (DBO <sub>5, 20</sub> )	60 mg/l
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	350 mg/l
Cromo total	2,0 mg/l
Cromo hexavalente	0,1 mg/l
Nitrógeno total (expresado como nitrógeno)	10 mg/l
Sólidos flotantes	Ausentes
Sólidos sedimentables	1,0 mg/l
Sólidos suspendidos	80 mg/l
Sulfatos	600 mg/l
Cloruros	1000 mg/l
pH	6-9

**Fuente:** Gaceta Oficial, Decreto N° 3129, 1999

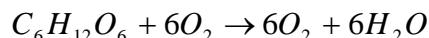
La evaluación de posibles interferencias en el análisis de los parámetros señalados en la descarga de una etapa de curtido, comprende:

**a-. Influencia de la presencia de cromo en la determinación de la DQO:**

Según los fundamentos físicos del ensayo de DQO, la materia orgánica presente en el efluente en su consumo de oxígeno, reduce al oxidante fuerte, dicromato de potasio, a cromo (III) y como en el efluente de curtido existe cromo (III) en solución, se evaluó el efecto de éste en el desarrollo adecuado de la oxidación de la materia orgánica de la siguiente manera:

- Se prepararon 3 muestras con el contenido de cromo y materia orgánica controlados, empleando glucosa anhidra de grado analítico como fuente de material orgánico.
- La muestra 1 consistió en una solución de glucosa anhidra de 472 mg/l.
- La muestra 2 consistió en igual porción del compuesto orgánico de la muestra 1, con la adición de sulfato de cromo ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) para obtener una concentración de cromo de 1000 mg/l de cromo.
- La muestra 3 consistió en una solución de concentración 4000 mg/l en cromo.
- Se aplicó el ensayo de determinación de la DQO, según lo descrito en el método estándar, para cada muestra por triplicado para la estimación de los errores que implica el método.
- Se comparó en el caso correspondiente a la glucosa anhidra con la DQO teórica. El cálculo de la DQO teórica se realizó de la siguiente manera:

Teóricamente se tiene la reacción siguiente:



Se tiene una relación molar de glucosa a oxígeno de 6:1. Por tanto, la DQO teórica se calculó por medio de la siguiente relación:

$$DQO_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} (\text{mg}_{\text{O}_2} / \text{l}) = \frac{6 * M_{\text{O}_2}}{M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}} * C_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} * 1000$$

Donde:

$M_{\text{O}_2}$ : peso molecular del oxígeno (g/mol)

$M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}$ : peso molecular de la glucosa anhidra (g/mol)

$C_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}$ : concentración de la solución de glucosa (g/l)

Considerando que los procedimientos volumétricos aplicados en la determinación de la DQO incorporan varias fuentes importantes de errores sistemáticos, el error se calculó de la siguiente manera (Miller y Miller, 2002):

$$\left(\frac{\Delta Y}{Y}\right) = \left(\frac{\Delta a}{a}\right) + \left(\frac{\Delta b}{b}\right) + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)$$

Donde:

Y: Es la magnitud de la variable determinada

$\Delta Y$ : Es el error asociado a la determinación

a, b y c: magnitudes medidas por instrumentos (pipeta, buretas)

$\Delta a$ ,  $\Delta b$  y  $\Delta c$ : son los errores de precisión del instrumental empleado.

#### **b-. Influencia del cromo (III) en la determinación de iones cloruros:**

Es fácil observar en una muestra de curtido que el cromo en solución proporciona un color verdoso, además de la turbiedad que genera el material orgánico presente. El método argentométrico es recomendado en el Método Estándar para la determinación aguas relativamente claras y al mismo tiempo este método de análisis por ser volumétrico (al igual que el método de nitrato de mercurio 4500Cl<sup>-</sup> C) es de fácil aplicación y no requiere de equipamiento costoso. Sin embargo, cabe la posibilidad que la turbiedad y el cromo en solución se advierta como una interferencia para la detección del punto final en la valoración requerida.

Por ello, se evaluó el efecto de este contaminante en la determinación efectiva de los iones cloruros por dos de los procedimientos descritos en el Método Estándar a través de la comparación de los resultados obtenidos, valiéndose que estos métodos se basen en formas de medición distintas.

Se realizaron ensayos por triplicados aplicando el método Argentométrico SM-4500Cl<sup>-</sup> B y el método Potenciométrico SM-4500Cl<sup>-</sup> D, para comparar el resultados

de cloruros de una misma muestra considerando el error que implica la aplicación de cada método.

El error asociado a los procedimientos volumétricos que involucra la aplicación del método Argentométrico, se estimó de igual manera que para el caso de la DQO. Para estimar el error que implica el método Potenciométrico se empleó una relación de 0,12 mg/ 5 mg de cloruros, proporcionado por el laboratorio de análisis de Planta Experimental de Tratamiento de Agua de la UCV

#### **c-. Influencia de la concentración de cloruros en la determinación de la DQO:**

El método estándar para el análisis de aguas y aguas residuales contempla el uso de sulfato de mercurio para contrarrestar el efecto de la cantidad típica de cloruros en aguas residuales domésticas: generalmente los niveles se encuentran entre 30-200 mg/l (Romero, 2001). Si este reactivo es insuficiente para el tratamiento de efluentes líquidos como los de curtido, elevado en cloruros, es posible que resulten valores bajos de la DQO debido a la precipitación de cloruro de plata, proveniente del nitrato de plata, el cual, es el catalizador de la reacción de oxidación que ocurre en este ensayo. Se tiene previsto las siguientes actividades para la evaluación de esta posible interferencia:

- Se realizaron ensayos de determinación de la DQO en una muestra de curtido siguiendo el procedimiento del método estándar.
- Se realizarán ensayos de determinación de la DQO en muestras diluidas del efluente de curtido siguiendo el procedimiento del Método Estándar, para reducir la concentración de cloruros.
- Se calculó estequiométricamente la cantidad de cloruros que es capaz de precipitar la masa de sulfato de mercurio propuesta por el Método Estándar y se comparó con los cloruros presentes de las muestras analizadas.

### **III.1.3 Determinación del volumen de líquidos residuales de la etapa de curtido**

El proceso efectuado en ambas tenerías no dispone de los equipos necesarios para cuantificar de forma precisa el agua empleada en la etapa de curtido. Para la tenería Propiel, en vista que el alcance de la investigación no preveía un seguimiento del proceso productivo de manera detallada para estimar el volumen promedio de agua empleada en la etapa de curtido, para efecto de reportar y analizar las cantidades de contaminante en la descarga por unidad de piel procesada se empleó la relación típica de descarga de agua residual de curtido:  $1,5 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{Kg}$  piel fresca (Raghava, 2003).

Para el caso de la tenería El Puma se realizó una estimación de la cantidad de líquido residual en las instalaciones de la planta, considerando la masa de pieles procesadas en el instante de toma de muestras. Se realizó de la siguiente manera:

- Se midió el caudal de agua de la línea de llenado del botal, mediante determinaciones de masa de agua en intervalos de tiempos conocidos.
- Se tomó nota del tiempo de llenado del botal
- Se determinó la masa de agua añadida conocido el caudal, tiempo de adición de agua y densidad del agua ( $1000 \text{ Kg}/\text{m}^3$  aproximadamente).
- Se estimó la masa de solución retenida o liberada por los cueros de la siguiente manera:
  - ✓ Se determinó la masa promedio de 5 pieles antes (correspondiente a la operación de lavado de descalcado y purga) y después del proceso de curtido.
  - ✓ Se cálculo por diferencia, la masa de solución liberada (en vista que la masa inicial resultó mayor que luego de la operación de curtido) por masa de piel fresca.

- ✓ Con base en la masa de cueros totales procesados se estimó la masa de solución curtiente liberada.
- Se calculó la masa de solución residual descargada por la adición de la masa de solución curtiente inicial y la masa de solución liberada.
- Se estimó el volumen de descarga conocida la masa de solución residual y su densidad (medida experimentalmente).

#### **III.1.4 Caracterización físico-química de muestras**

Este punto incluye, la caracterización real del efluente de curtido para observar el nivel de contaminación que presentan estas descargas y su comparación con los niveles máximos permisibles dispuestos en las normativas ambientales de Venezuela.

Se realizaron ensayos para la cuantificación de los parámetros más representativos de los señalados en el decreto N° 883 y 3219, según los procedimientos estipulados en el Método Estándar para el Análisis de Agua y Aguas Residuales, En la tabla N° 5 se observan los equipos y metodologías empleadas en la medición de los parámetros.

Es importante destacar que para determinar el contenido de cromo total en una muestra real de efluentes de tenerías, se requiere reducir la interferencia debido a la presencia de materia orgánica y transformar el cromo asociado con partículas a la forma libre del metal que pueda ser determinado por AAS. El Método Estándar para el análisis de aguas y aguas residuales en la sección 3030 D, hace acotaciones en los procedimientos para digestión en la determinación de metales, pero no especifica alguna para el cromo.

Para tal efecto se realizaron las siguientes actividades (Monteiro et al, 2002):

- Se mezclaron 10 ml de muestra con 5 ml de una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y HNO<sub>3</sub> concentrado (relación 1:1).
- Se calentó la solución en un plato de calentamiento a 120°C, hasta que justo apareciera un humo blanco denso.
- Se añadieron alícuotas de 5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado y se continuó el calentamiento hasta que la solución se aclare y no se observen vapores marrones.
- La solución se calentó hasta casi secarla y se añadió 15 ml HNO<sub>3</sub> 0,5% v/v para disolver sales solubles.

Se realizaron las diluciones adecuadas para disminuir la concentración de cromo a 5 mg/l aproximadamente (se hicieron estimaciones de acuerdo a las concentraciones típicas de descarga de curtido).

**Tabla N° 5.** Métodos analíticos para la caracterización del efluente de curtido.

Parámetro	Método	Código
Temperatura	Termómetro	SM 2550B
pH	Electrométrico	SM-4500H <sup>+</sup> B
Conductividad	Conductímetro	SM 2510
Alcalinidad	Valoración	SM 2320 B
Sólidos totales	Secado	SM-2540 B
Sólidos disueltos	Secado	SM 2540 C
Sólidos sedimentables	Volumétrico	SM-2540 F
Cromo total	Absorción Atómica	SM-3111
DQO	Reflujo Abierto	SM-5220 B
Sulfato	Gravimétrico	SM-4500SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> C
Cloruros	Argentométrico	SM-4500Cl <sup>-</sup> B

Luego de la determinación cuantitativa de los parámetros necesarios para caracterizar el efluente de la etapa de curtido de ambas tenerías, se procedió a comparar en primer lugar con los límites expuestos en el Decreto N° 3129 referente a las normas para la Clasificación y el Control de Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia y luego se calculó el aporte másico de cada contaminante respecto a la masa de piel procesada, para así, permitir la estimación de la descarga de estos contaminantes para un procesamiento de piel específico.

## **III.2 ESTUDIO Y APLICACIÓN DE LA REMOCIÓN DE CROMO**

A continuación se describen actividades requeridas para lograr los objetivos correspondientes a esta etapa:

### **III.2.1 Aplicabilidad de las técnicas de remoción de cromo en efluentes de curtido**

Esta sección mostró las condiciones de aplicación y características de tratabilidad de las distintas técnicas en la recuperación de cromo, mediante un análisis bibliográfico. Esto generó una matriz de decisión de la aplicabilidad y/o limitaciones de tecnologías diferentes a la precipitación química en el tratamiento de efluentes de empresas curtiembres.

### **III.2.2 Ensayos de remoción de cromo**

En vista a las desventajas y factibilidad de aplicación de técnicas emergentes en recuperación de cromo frente a la versatilidad y simplicidad las tecnologías actuales, la experimentación para la remoción de cromo en los efluentes de las tenerías El Puma C.A y Propiel C.A, consistió en la optimización de la precipitación



química y al evaluación técnica de la combinación de este método con el intercambio iónico.

La optimización de la precipitación química como tratamiento inicial del efluente de curtido, para la remoción de cromo y otros contaminantes presentes en cantidades significativas, consistió en la evaluación del tipo de agente precipitante, relación de másica de aplicación, tiempo de reacción y sedimentación, posible combinación de agentes precipitantes y los requerimientos de aplicación de ayudantes en la coagulación. A continuación se describen las actividades a ejecutar para tal fin:

**a- Evaluación de agentes precipitantes y relación másica de aplicación:**

La evaluación de álcalis para la precipitación química de cromo, dirigida a establecer el tipo y dosis de agente precipitante que proporcione mejores resultados técnico-ambientales, se llevó a cabo estableciendo comparaciones en la concentración de cromo del sobrenadante resultante y el volumen de lodo generado para un tiempo de sedimentación de una hora en muestras simples de las tenerías El Puma y Propiel C.A. La adición y mezclado de los álcalis se llevo a cabo en un equipo de agitación múltiple para prueba de jarras, mostrado en la figura N° 2, el cual cuenta con agitadores tipo paleta y mangueras para de toma efectiva de muestra del sobrenadante.



**Figura N° 2.** Equipo de prueba de jarras de velocidad variable

Específicamente la actividad consistió en la comparación de las características de precipitación química de agentes precipitantes como hidróxido de calcio, óxido e hidróxido de magnesio y carbonato de sodio, con el fin de definir la relación másica respecto al valor estequiométrico que proporciona mejores resultados en cuanto a disminución de la concentración de cromo y generación de lodos en muestras de la tenería El Puma de 12350 mg/l en cromo y de la tenería Propiel de 3828 mg/l en cromo. Para ello, se realizaron las siguientes actividades:

- Se calculó la cantidad de álcalis estequiométricamente necesaria para reaccionar la cantidad de cromo presente en un volumen muestra específico (se emplearon 500 ml), de acuerdo a la concentración de cromo de la muestra.
- Se realizó la precipitación química del efluente para cada álcali a varias relaciones respecto al valor estequiométrico (1:1, 2:1 y 3:1) a través el uso del equipo de agitación múltiple de prueba de jarras. Se empleó el siguiente procedimiento, tanto para las muestras de la tenería El Puma C.A como la de Propiel C.A.
  - ✓ Se agregaron 500 ml de muestra en la cada una de los beakers, completando hasta un litro con agua corriente.
  - ✓ Se colocaron los beakers en el equipo y se ajustaron los agitadores.
  - ✓ Se inició la agitación a una velocidad de 100 rpm por 60 segundos y se adicionó la masa calculada de álcalis y luego se redujo la velocidad de agitación a 60 rpm por 20 minutos.
  - ✓ Se apagó la agitación y se llevó el contenido de cada beakers a los conos Imhoff, para efectuar el proceso de sedimentación (ver figura N° 3).
- Se tomaron muestras del sobrenadante luego de una hora de sedimentación en los conos Imhoff.
- Se determinaron las concentraciones de cromo del sobrenadante.

- Se tomó nota del valor de pH de la solución y volumen de lodo una vez transcurrido el tiempo de sedimentación.



Figura Nº 3. Sedimentación en los conos Imhoff.

#### b-. Evaluación del tiempo de sedimentación:

Esta actividad comprendió el seguimiento de la concentración de cromo a través del tiempo en la precipitación química con los álcalis que resultaron más efectivos (óxido de magnesio, hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio), de la siguiente manera:

- Se realizó la precipitación química de la muestra (concentración en cromo de 3401 mg/l) de la tenería El Puma con cada uno de los álcalis seleccionados a una relación 2 veces mayor al requerimiento estequiométrico (2:1) a través el uso del equipo de agitación múltiple de prueba de jarras. Se empleó el siguiente procedimiento:

- ✓ Se agregaron 500 ml de muestra en la cada una de los beakers, completando hasta un litro con agua corriente.
  - ✓ Se colocaron los beakers en el equipo y se ajustaron los agitadores.
  - ✓ Se inicio la agitación a una velocidad de 100 rpm por 60 segundos y se adicionó la masa calculada de álcalis y luego se redujo la velocidad de agitación a 60 rpm por 20 minutos.
  - ✓ Se apagó la agitación y se llevó el contenido de cada beaker a los conos Imhoff, para efectuar el proceso de sedimentación.
- Se tomaron muestras cada 20 minutos del sobrenadante resultante del cono Imhoff de manera tal que no se perturbara el material que sedimentaba.
  - Se determinó la concentración de cromo del sobrenadante resultante.

Se aplicó el mismo procedimiento para la muestra (concentración en cromo 3828 mg/l) de la tenería Propiel.

#### **c-. Combinación de agentes precipitantes:**

En vista a que la precipitación química con álcalis de magnesio puede resultar considerablemente costosa para ser económicamente flexible sobre todo en pequeñas tenerías, como es el caso de Venezuela, se propuso la experimentación con mezclas de óxido e hidróxido de magnesio con hidróxido de calcio, siguiendo los pasos descritos a continuación:

- Se calculó la cantidad de la mezcla para la aplicación de 2 veces el requerimiento estequiométrico para precipitar el cromo contenido en la muestra de 500 ml. La concentración de cromo de la muestra estudiada era de 3401 mg/l proveniente de la tenería El Puma.

- Se realizó la precipitación química del efluente mediante pruebas de jarras, para mezclas de los compuestos de magnesio e hidróxido de calcio a relaciones 50%MgO-50%Ca(OH)<sub>2</sub>, 75%MgO-25%Ca(OH)<sub>2</sub> y 85%MgO-15%Ca(OH)<sub>2</sub> en peso. Se emplearon iguales relaciones para el caso de Mg(OH)<sub>2</sub>.
- Se aplicó el procedimiento descrito anteriormente en la operación del equipo de prueba de jarras y con un tiempo de sedimentación de 3 horas.
- Se determinaron las concentraciones de cromo del sobrenadante resultante y volúmenes de lodos de las muestras precipitadas para el tiempo sedimentación establecido.

**d-. Acción de coagulantes para mejorar las condiciones de precipitación de cromo:**

Los niveles de remoción de cromo para los álcalis estudiados no permiten en muchos casos obtener concentraciones cercanas o por debajo de las establecidas en la normativa ambiental de Venezuela, específicamente en el decreto que regula las descargas al Lago de Valencia y a la red hidrográfica tributaria; la cual, en cromo total establece un máximo de 2,0 mg/l, por ello, se propuso la adición de ayudante de coagulación como el sulfato de aluminio para evaluar el efecto generado en la concentración final de cromo y volumen de lodo resultante de la siguiente manera:

- Se calculó las cantidad de álcalis estequiométricamente necesaria para hacer reaccionar la cantidad de cromo presente en un volumen de muestra específico (se emplearon 500 ml), de acuerdo a la concentración de cromo de 12350 mg/l presente en la muestra de la tenería El Puma.
- Se preparó una solución al 15% de sulfato de aluminio de grado comercial (15 g/l).

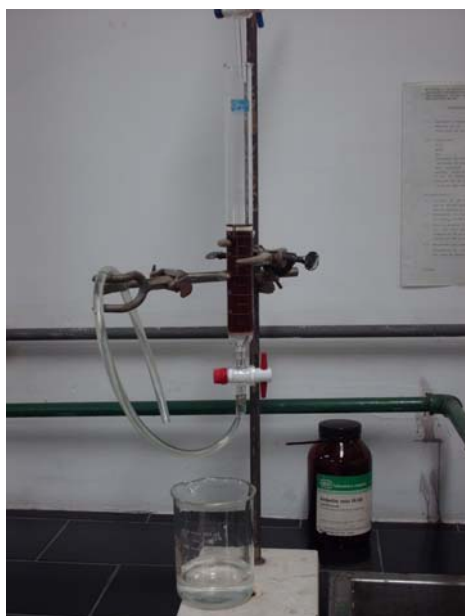
- Se realizó la precipitación química del efluente con óxido de magnesio a una relación 2 veces respecto al valor estequiométrico (2:1) a través el uso del equipo de agitación múltiple de prueba de jarras. Se empleó el siguiente procedimiento:
  - ✓ Se agregaron 500 ml de muestra en la cada uno de los beakers, completando hasta un litro con agua corriente.
  - ✓ Se colocaron los beakers en el equipo y se ajustaron los agitadores.
  - ✓ Se añadieron en cada beakers 5, 8, 15 y 20 ml de la solución al 15% de sulfato de aluminio. En uno de los beakers no se agregó coagulante.
  - ✓ Se añadió la cantidad requerida de óxido de magnesio relación (2:1) en cada uno de los beakers.
  - ✓ Se inicio la agitación a una velocidad de 100 rpm por 60 segundos y se adicionó la masa calculada de álcalis y luego se redujo la velocidad de agitación a 60 rpm por 20 minutos.
  - ✓ Se apagó la agitación y se llevó el contenido de cada beakers a los conos Imhoff, para efectuar el proceso de sedimentación.
  
- Se tomaron muestras del sobrenadante luego de una hora de sedimentación en los conos Imhoff.
- Se determinaron las concentraciones de cromo del sobrenadante.
- Se tomó nota del valor de pH de la solución y volumen de lodo una vez transcurrido el tiempo de sedimentación.
- Se dejó sedimentar el contenido del beaker sin coagulante por un tiempo de 16 horas y se determinó concentración de cromo, pH y se tomó lectura del volumen de lodo final.

Se aplicó el mismo procedimiento a la muestra con una concentración de 3828 mg/l proveniente de la tenería Propiel.

**e-. Evaluación de remoción de cromo con resinas de intercambio iónico:**

Con miras a proponer un tratamiento final para cumplir con la normativa ambiental en cuanto a niveles de descarga de cromo, se evaluaron resinas de intercambio iónico aplicadas a la remoción de cromo en solución (resinas catiónicas Amberlite IR 120, Duolite y Purolite). Se emplearon muestras sintéticas para caracterizar la resina y ajustar la concentración final a los niveles adecuados para la descarga a cuerpos de agua. Las actividades correspondientes serán las siguientes:

- Se prepararon muestras sintéticas de 100 y 150 mg/l en cromo correspondiente a concentraciones superiores a la del líquido sobrenadante de los procesos de precipitación.
- Se realizó el montaje del sistema de intercambio a escala de laboratorio, el cual consistió en el balón de alimentación, la columna de resina y el conducto necesario para establecer el sello hidráulico que mantiene el nivel de líquido dentro de la columna por encima del nivel de la resina, tal como se muestra en la figura N° 4.



**Figura N° 4.** Montaje de la columna de intercambio con la resina Amberlite IR-120

- Se colocaron 50 ml de resina dentro de la columna.
- Se hizo fluir a velocidad moderada (aproximadamente 1 gota por segundo) cada una de las soluciones de cromo a través de la columna de intercambio iónico con las resina catiónicas disponibles.
- Se evaluó la concentración de cromo de la solución efluente de la columna cada 10 min y se recolectó el volumen de esta solución. Se elaboraron las curvas concentración de cromo vs. volumen percolado.
- Se estableció como fuga iónica una concentración de cromo de 2 mg/l y un volumen muerto en el sistema de intercambio de 25 ml. Se estimó la capacidad útil de la resina como el área de la curva aprovechable de la columna de intercambio a las condiciones especificada de fuga iónica.
- Se regeneró la resina haciendo pasar una solución 0,5 N con el procedimiento descrito anteriormente.

### **III.2.1 Elaboración de la propuesta de remoción de cromo**

La propuesta de remoción de cromo consistió el estudio de la ingeniería básica para el tratamiento del efluente de curtido de la tenería El Puma C.A, de acuerdo con las características más relevantes de las etapas de caracterización, remoción de cromo y la consideración de las bases de diseño necesarias.

#### **a-. Bases de diseño**

En vista a la naturaleza de las operaciones de la industria del cuero, se designó el modo de operación por cargas para el sistema de remoción de cromo. Se estimó volumen del efluente de curtido que debe tratarse, considerando la capacidad máxima instalada para procesamiento de pieles, el peso promedio de la piel de ganado vacuno y la magnitud de descarga de un efluente de curtido por masa de piel procesada.



Volumen aproximado de la descarga de curtido en el procesamiento de la capacidad máxima de la tenería:

$$V_{Curtido} = N^{\circ}_{Pielés} * M_P * V_{H_2O/M}$$

Donde:

$V_{Curtido}$ : Volumen de descarga de la etapa de curtido

$N^{\circ}_{Pielés}$ : Cantidad de pieles procesadas para la descarga de curtido correspondiente

$M_p$ : masa promedio del tipo de piel procesada

$V_{H_2O/M}$ : Volumen de agua empleado en el curtido por masa de piel procesada

Aunque, actualmente la tenería El Puma opera en un 20% de su capacidad el diseño del sistema debe considerar posibles aumentos en la producción y con ello mayores volúmenes de descargas.

### **b-. Esquema del proceso**

Se describió el esquema de procesamiento de acuerdo a las operaciones unitarias requeridas para el tratamiento efectivo de los contaminantes presentes en el efluente de curtido y su justificación. Se presentó el diagrama de flujo del proceso no normado.

### **c-. Dimensionamiento de equipos principales**

Se efectuó el dimensionamiento básico de los equipos fijando el volumen requerido para el procesamiento del efluente de curtido y empleando los siguientes criterios de diseño:

- **Tanque decantador:**

*Criterios de diseño:* Volumen del tanque ( $V_T$ ), carga superficial de diseño ( $C_s$ ), tiempo de retención ( $tr$ ), relación largo-ancho ( $R_{L-A}$ ).

Área superficial del tanque ( $As_T$ ), se calcula como sigue:

$$As_T = \frac{V_T}{C_s * tr}$$

Cálculo del ancho del tanque ( $a_T$ ):

$$a_T = \sqrt[3]{\frac{As_T}{R_{L-A}}}$$

Profundidad del sedimentador ( $P_T$ ):

$$P_T = \frac{V_T}{As_T}$$

- **Mezcladores:**

*Criterios de diseño:* Volumen del mezclador ( $V_M$ ), potencia por unidad de volumen ( $P_v$ ), Relación altura-diámetro del mezclador ( $R_{h-d}$ ), relación diámetro del tanque-diámetro del impulsor ( $Dt/d$ ) y tipo de agitador.

Se efectuó el dimensionamiento del mezclador fijando un volumen de tanque de mezclado y determinando la potencia requerida, diámetro, altura, diámetro del impulsor, según el procedimiento descrito en la bibliografía (Perry, 1996).

- **Tanque sedimentador cónico:**

*Criterios de diseño:* Volumen del tanque ( $V_T$ ), carga superficial de diseño ( $C_s$ ), tiempo de retención ( $tr$ ) y volumen de lodo generado por volumen tratado ( $V_L$ ).

Se estableció un volumen del sedimentador necesario para el tratamiento del líquido residual proveniente del procesamiento de 200 cueros semanales.

El área superficial del sedimentador ( $A_{S_T}$ ), se calcula como sigue:

$$A_{S_T} = \frac{V_T}{C_S * tr}$$

De acuerdo, a los valores obtenidos a escala de laboratorio, el volumen de lodos representó aproximadamente el 30% del volumen total, esto permitió determinar el volumen de la zona cónica ( $V_{ZC}$ ) y volumen de la zona clara ( $V_{ZC}$ ).

La altura de la zona clara se determinó de la siguiente manera:

$$h_{TK-103} = \frac{V_{ZC}}{A_{S_T}}$$

Los cálculos detallados se presentan en el anexo I.

**CAPÍTULO IV**  
**CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE**

En este capítulo se presentan los resultados arrojados por la ejecución experimental planteada en la investigación para el logro de los objetivos propuestos. Como primer punto se presentarán los resultados del acondicionamiento de los métodos analíticos, donde se analizan las posibles interferencias de los contaminantes presentes en el efluente de curtido en las mediciones y/o determinaciones que involucra la caracterización de un efluente industrial. En segundo lugar, se muestra la caracterización de muestras de efluentes de curtido de las tenerías El Puma C.A y Propiel C.A, destacando el aporte másico de cada contaminante para un procesamiento de pieles específico.

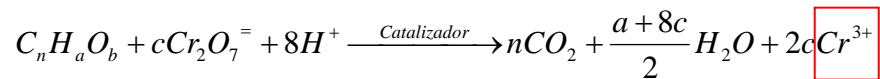
#### **IV.1 ACONDICIONAMIENTO DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS**

En este punto se analizará el efecto de la presencia cromo y cloruros en unos de los ensayos más relevantes aplicado a la caracterización de un agua residual como es el caso de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

##### **IV.1.1 Influencia de la presencia de cromo en la determinación de DQO.**

El efecto del cromo en la determinación de la DQO se evaluó mediante la aplicación del ensayo a muestras sintéticas de glucosa anhidra de concentración en cromo conocida, según el procedimiento descrito en el Método Estándar para el análisis de agua y aguas residuales y los resultados se muestran a continuación.

La tabla N° 6, muestra el análisis de Demanda Química de Oxígeno realizado a muestras sintéticas con y sin presencia de cromo trivalente. La materia orgánica presente (en este caso la glucosa) se oxida y el ión dicromato es consumido en proporción a la cantidad de glucosa anhidra existente y es transformado en el ión crómico. La reacción que se lleva a cabo puede representarse en forma general por:



**Tabla Nº 6.** Demanda Química de Oxígeno (DQO) para muestras sintéticas de Glucosa Anhidra de 472 mg/l.

Muestra	DQO (mg/l)	DQO promedio (mg/l)	DQO teórica* (mg/l)
Solución glucosa de 472 mg/l	533	508 ± 9	503
	533		
	457		
Solución glucosa de 472 mg/l en presencia de 1000 mg/l de Cr <sup>+3</sup>	457	495 ± 9	
	457		
	495		

(\*) Nota: Ver anexo II para el cálculo detallado

Es importante destacar, que la reacción de oxidación que ocurre durante el ensayo genera como uno de sus productos cromo trivalente, infiriéndose de los resultados arrojados que el cromo trivalente en solución, no tiene ningún efecto apreciable en el desarrollo de la reacción química que tiene lugar durante el ensayo, en vista que las diferencias existentes con respecto al valor teórico están acotadas por los errores que implica la ejecución del análisis (ver Anexo III, cálculo detallado de los errores). Sin embargo, la muestra que contiene cromo evidencia valores menores de DQO que la muestra que no contiene y aunque la diferencia es aceptable con la consideración de los errores, es posible que exista una pequeña inhibición a la oxidación de la materia orgánica y por ello los resultados de DQO en presencia de cromo trivalente tiendan a ser menores, tal como se muestra en la tabla Nº 6.

El efecto del cromo trivalente en solución puede ser significativo, sólo si a las condiciones de temperatura y medio en el cual se efectúa el ensayo, ocurriera la oxidación del cromo trivalente presente. En la sección II.2 se describe las condiciones y compuestos químicos que podrían propiciar esta oxidación.

La tabla N° 7, muestra resultados de análisis de DQO para una muestra que solo contenía cromo trivalente en solución, sin la presencia de un agente reductor como compuestos orgánicos.

**Tabla N° 7.** Demanda Química de Oxígeno (DQO) para una solución de cromo de 4000 mg/l.

Muestra	DQO (mg/l)	DQO promedio (mg/l)
Solución 4000 mg/l de Cr <sup>+3</sup>	0	0,67 ± 1
	0	
	2	

Se puede observar que el valor de DQO tiende a cero, lo cual implica que el exceso de dicromato de potasio (agente oxidante y cromo hexavalente) presente en el ensayo descrito por el Método Estándar no fue consumido, tal como se esperaba sin presencia de material orgánico y además, el cromo trivalente en solución no se oxidó a su forma hexavalente, ya que se hubiesen obtenidos valores de DQO negativos.

#### IV.1.2 Influencia de la presencia de cromo en la determinación de cloruros.

La evaluación de la posible interferencia del cromo en la cuantificación de iones cloruro del efluente de la etapa de curtido de las tenerías El Puma C.A y Propiel C.A, se realizó mediante determinación de dichos iones por dos métodos diferentes, descritos en los Métodos Estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales.

La tabla N° 8, muestra los resultados obtenidos.

**Tabla N° 8.** Influencia del cromo en la determinación de iones cloruros.

Muestra	Método de Análisis de APHA-AWWA	Cloruro (mg/l)
Tenería El Puma 12350 mg/l de cromo	Argentométrico	29824 ± 1591
	Potenciométrico	28550 ± 685
Tenería Propiel 3828 mg/l de cromo	Argentométrico	15537 ± 859
	Potenciométrico	14959 ± 360

El método potenciométrico es el más adecuado para la determinación de cloruros en muestras con las características de un efluente de curtido, pero su aplicación requiere de un sistema de electrodos de vidrio y plata- cloruro de plata, lo cual, proporciona una exactitud importante en la determinación del punto final de la valoración que implica la determinación, pero es costoso y poco práctico. El método argentométrico es el de uso más común por su facilidad de aplicación.

Este ensayo permite observar que la diferencia entre los valores arrojados por el método argentométrico no difiere en más de 5% del valor reportado por el método potenciométrico. Además, considerando el error que involucra la determinación volumétrica, la diferencia es aceptable; y el posible efecto del cromo en solución en la detección del punto final queda descartado.

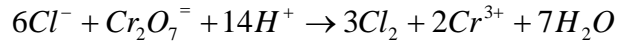
#### **IV.1.3 Influencia de la presencia de cloruros en la determinación de DQO.**

El efecto de la presencia de cloruros en la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) se evaluó mediante la ejecución del ensayo DQO propuesto en el Método Estándar, a una muestra de curtido de la tenería El Puma con variantes en las condiciones de análisis.

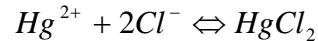
Debido a que la reacción que se lleva a cabo durante el ensayo de la DQO es una oxidación, cualquier reductor presente es capaz de consumir el dicromato de potasio; particularmente los efluentes de curtido contienen un alto de nivel de



cloruro, el cual, es una de las sustancias inorgánicas reductoras capaz de generar una interferencia positiva, en vista que puede aumentar el gasto de oxidante, según la siguiente reacción:



El Método Estándar contempla para controlar esta interferencia en aguas residuales domésticas la adición de sulfato de mercurio (HgSO<sub>4</sub>), para dar lugar al complejo cloruro de mercurio que es un electrolito débil, según la siguiente reacción:



En este método se indica la aplicación de 1 gramo de sulfato de mercurio para el tratamiento de 50 ml de muestra. Esto representa la cantidad necesaria estequiométricamente para acomplejar 4780 mg/l de cloruro en una muestra de ese volumen. Conociendo que la concentración de cloruros de un efluente de la etapa curtido es mucho mayor, se buscó determinar los requerimientos de HgSO<sub>4</sub>, obteniéndose los siguientes resultados.

La tabla N° 9, muestra ensayos de DQO realizados a una muestra de curtido de la tenería El Puma C.A.

**Tabla N° 9.** Efecto de la concentración de cloruros en el ensayo de DQO.

Concentración inicial Cl <sup>-</sup> (mg/l)	Relación de dilución	Concentración final Cl <sup>-</sup> (mg/l)	Masa HgSO <sub>4</sub> (g)	DQO (mg/l)
29824	10	2982	1	No detectable
	25	1192	1	13333 ± 170
	25	1192	1,5	13143 ± 154
	50	596	1	13048 ± 150

Es posible notar en primera instancia que se requiere de diluciones de la muestra cruda, en vista que, por el alto contenido de materia orgánica, las cantidades de agente oxidante (dicromato) establecida en el estándar son insuficientes y es reducido totalmente, no permitiendo así la cuantificación del exceso de dicromato, principio en que se basa el ensayo.

A partir de la dilución de la muestra 25 veces el ensayo se hace aplicable, esto conlleva a reducir la concentración de cloruros de 29824 mg/l a valores menores a 2000 mg/l, evidenciando los resultados que para estos niveles el cloruro no tiene efecto apreciable en los valores de DQO para la muestra, considerando que los errores del método abordan las diferencias presentes.

## **IV.2 CARACTERIZACIÓN DE EFLUENTES DE TENERÍAS**

La caracterización de efluentes de tenerías define el aporte másico de los contaminantes presentes en un procesamiento en particular. A continuación se presentan los resultados de las actividades necesarias para la consecución de este punto.

### **IV.2.1 Determinación del volumen de líquidos residuales de la etapa de curtido**

En la estimación del líquido residual de la etapa de curtido proveniente del procesamiento de 195 pieles, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Masa promedio de la piel fresca: 29,6 Kg
- Masa promedio de cueros resultantes de la operación de lavado de desencalado y purga: 35,3 Kg
- Masa promedio de cueros posterior a la etapa de curtido: 32,0 Kg
- Masa de solución liberada: 657 Kg

- Masa de agua añadida: 6625 Kg
- Masa de solución descargada: 7282 Kg
- Densidad del efluente de curtido: 1034 Kg/m<sup>3</sup>

Por tanto la descarga líquido residual de la etapa de curtido es: 7, 042 m<sup>3</sup>

#### **IV.2.2 Caracterización físico-química de muestras**

A continuación se presentan los resultados de la caracterización físico-química de los efluentes de curtido de las tenerías El Puma C.A y Propiel C.A en magnitudes comparables con la Gaceta Oficial de Venezuela, específicamente el Decreto N° 3.129, donde se dictan las normas para la clasificación y el Control de Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia. Además, se mostrará el aporte másico de los contaminantes por masa de piel procesada, lo que permitirá la comparación de manera general de los niveles de descargas con los valores típicos de la etapa de curtido una tenería con operaciones sin alto agotamiento de cromo.

La tabla N° 10, evidencia que los niveles de contaminantes de la tenería El Puma superan significativamente los límites máximos permisibles y requieren de un tratamiento para ser vertidos a la cuenca del Lago de Valencia. Las muestras analizadas, consisten en muestras simples captadas en instancias aleatorias durante la ejecución de la presente investigación, ambas provenientes de un procesamiento de pieles diferentes. La muestra 1 proviene del efluente resultante del procesamiento de 190 pieles vacunas y la muestra 2 del procesamiento de 195 pieles.

La muestra 2 de la tenería El Puma, presentó valores mucho mayores en todos los parámetros medidos que la muestra 1, particularidad que puede ser debido a variaciones en los factores propios de la operación de curtido o a una muestra no

representativa del total. Los elevados niveles de cromo en ambas muestras obedecen al exceso de sales de cromo empleado en la curtición, pero se demuestra que las deficiencias en el control de la dosificación en la etapa de curtido generan mayores contaminantes para un mayor procesamiento de pieles.

**Tabla Nº 10.** Caracterización del efluente de curtido de la tenería El Puma C.A.

Parámetro	Muestra 1 <sup>*</sup>	Muestra 2 <sup>**</sup>	Límites máximos o rangos
Temperatura (°C)	25,1	25,4	---
pH	3,39	3,42	6-9
Sólidos totales (mg/l)	80324	178200	---
Sólidos suspendidos (mg/l)	21888	34844	80,0
Sólidos sedimentables (ml/l)	100	120	1,0
Cromo total (mg/l)	3401	12350	2,0
DQO (mg/l)	7875	13140	350
Sulfatos (mg/l)	5124	14280	600
Cloruros (mg/l)	14632	29824	1000

(\*) Muestra simple, captación Agosto 2005. (\*\*) Muestra simple, captación Febrero 2006.

Las tablas Nº 11, muestra la caracterización físico-química de un efluente de la etapa de curtido resultante del procesamiento de pieles caprinas provenientes de la tenería Propiel C.A. Los niveles de contaminantes del efluente superan representativamente los niveles máximos permisibles al igual que los presentados en las muestras de la tenería El Puma C.A, aunque no son comparables debido a que la muestra proviene del procesamiento de 100 pieles con un ciclo de producción efectuado a condiciones distintas.

La comparación de los niveles de descarga de contaminantes de las tenerías analizadas con respecto a los valores típicos de curtición al cromo, se estableció considerando el aporte másico de cada contaminante por unidad de piel procesada. De acuerdo a ello se definió una caracterización que permite estimar la masa de contaminantes particulares para un procesamiento de pieles específico.

**Tabla N° 11.** Caracterización del efluente de curtido de la tenería Propiel C.A, muestra del procesamiento de pieles caprinas\*

Parámetro	Valor	Límites máximos o rangos
Temperatura (°C)	No medida	---
pH	3,71	6-9
Sólidos totales (mg/l)	77790	---
Sólidos suspendidos (mg/l)	54425	80,0
Sólidos sedimentables (ml/l)	33	1,0
Cromo total (mg/l)	3828	2,0
DQO (mg/l)	6850	350
Sulfato (mg/l)	4442	600
Cloruros (mg/l)	15537	1000

(\*) Muestra simple de curtido, captación Noviembre 2005.

Los análisis anteriormente mostrados en las tablas N° 10 y 11 están basados en la cuantificación del contaminante para un volumen de muestra definido, por lo que consisten en una concentración volumétrica. Por ello, fue necesario el conocimiento del volumen del efluente total para establecer la cantidad del contaminante en la descarga para una determinada cantidad de pieles procesadas.

La tabla N° 12, muestra las descargas de las tenerías El Puma y Propiel por tonelada de piel procesada. Además, se presenta las descargas típicas de curtido de tenerías que aplican tecnologías tradicionales con alto consumo de cromo (Sreeram y Ramasami, 2003).

Es posible notar que la tenería Propiel presenta descargas de cromo, cloruros y sulfatos dentro de los rangos típicos de curtido con cromo, característica que permitiría intuir que la dosificación de productos químicos y condiciones de procesamiento son adecuadas de acuerdo a la tecnología disponible y sin la consideración de ningún tipo de reciclaje o reuso.

**Tabla N° 12.** Características de la descargas de curtido en las tenerías venezolanas El Puma C.A y Propiel C.A.

Parámetros	Tenería El Puma Promedio	Tenería PROPIEL	Emisiones típicas
Volumen de agua (m <sup>3</sup> /t)	1,22	1,5	1,5
Sólidos totales (Kg/t)	141,2	115,0	45,0-90,0
Sólidos suspendidos (Kg/t)	37,8	32,6	1,5-3,8
DQO (Kg/t)	11,5	11,6	1,5-3,8
Cromo (Kg/t)	8,6	5,0	3,0-7,5
Cloruros (Kg/t)	24,3	21,6	23,0-38,0
Sulfatos (Kg/t)	10,6	7,6	45

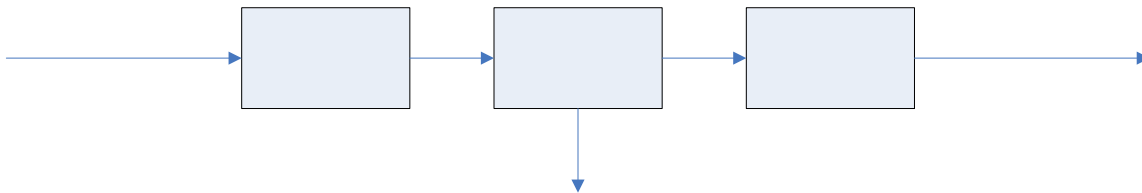
La tenería El Puma ostenta valores de cloruros y sulfatos dentro de los rangos típicos y para el caso del cromo la descarga excede los valores distintivos descritos en la tabla N° 12, pero en un margen aceptable, en vista que se trata de valores promedios. Aunque las muestras analizadas del proceso productivo de cada tenería provienen de un muestreo aleatorio, se requeriría de una cantidad de muestras de los efluentes en distintas épocas del año para la evaluación confiable de la dosificación y aprovechamiento de los productos químicos que implica una etapa de curtido.

Sin embargo, la caracterización de estos efluentes presenta información importante, tal como la necesidad de separación de los altos niveles de sólidos, con miras a generar la remoción y posible recuperación de cromo con la menor cantidad de impurezas, proporcionando así características similares al producto comercial.

La tabla N° 12 permite destacar que las cantidades de sólidos suspendidos de las tenerías venezolanas estudiadas superan de forma significativa los valores de emisiones típicas para este tipo de efluente, implicando la principal desventajas

para la aplicación de cualquier técnica de remoción de cromo, bien sea para la separación física por el taponamiento del medio de retención del cromo y para la separación química porque son arrastrados con los lodos. Por ello, es necesaria la aplicación de una etapa de separación de sólidos, equivalentes a un tratamiento primario por decantación o filtración con tamices para eliminación de un porcentaje elevado de los sólidos que contiene el efluente.

Con base a la caracterización generada en este estudio se establece como solución la siguiente propuesta, la cual es desarrollada técnicamente en el siguiente capítulo.



**Figura Nº 5.** Esquema general para el tratamiento de cromo del efluente de la etapa de curtido.

Efluente de la etapa  
de curtido

Remoción de  
sólidos y material  
orgánico

Remoc  
cro

**CAPÍTULO V**  
**PROPUESTA DE REMOCIÓN DE CROMO**



En este capítulo se analizará el requerimiento de un tratamiento previo a la remoción de cromo. Seguidamente se muestra la evaluación de las condiciones óptimas en la remoción de cromo a través de dos técnicas ya desarrolladas, para finalmente presentar propuestas concretas destinadas a establecer un sistema de tratamiento de cromo proveniente de la etapa de curtido.

### V.1 PRE-TRATAMIENTO DEL EFLUENTE PARA LA REMOCIÓN DE CROMO

La proposición del tratamiento primario que requiere el efluente para la reducción del contenido de sólidos, consideró la evaluación de un proceso de desbaste a través de tamices y el uso de taques de decantación primaria. A continuación se muestran los resultados más significativos.

La tabla N° 13 muestra la reducción de sólidos sedimentables mediante tamices de distintas aperturas. Este sistema permite la remoción del material sedimentable y flotante casi en su totalidad, pero a escala de laboratorio presentó el inconveniente que la superficie de retención en los tamices de menor apertura se obstruía rápidamente, aún considerando el pequeño volumen de efluente de curtido que se hacía pasar a través de ellos. Por lo tanto, la aplicación efectiva de este sistema de separación debe enfocarse a la retención de los sólidos flotantes de gran tamaño, por medio de la utilización de un sistema de rejillas.

**Tabla N° 13.** Condiciones propuestas para el proceso de desbaste para el efluente de la tenería El Puma C.A.

Apertura de la criba (mm)	Flujo líquido por área de criba (l/m <sup>2</sup> .h)	Sólidos sedimentables iniciales (ml/l)	Sólidos sedimentables posterior al desbaste (ml/l)
1,44	135	120	7
2,0	140		7
3,55	185		10

La tabla N° 14, destaca la separación de sólidos a través de la decantación durante 2 horas de la muestra 1 de la tenería El Puma. Se realiza la comparación de los sólidos iniciales correspondiente a la muestra de curtido sin tratamiento y los sólidos presentes en el sobrenadante resultante una vez decantado.

**Tabla N° 14.** Condiciones propuestas de decantación del efluente de la tenería El Puma C.A.

<b>Sólidos</b>	<b>Iniciales</b>	<b>Finales</b>	<b>% de reducción</b>
Totales (Kg/t)	101,0	69,9	31
Suspendidos (Kg/t)	27,5	14,0	49

Es posible notar que este método permite eliminar totalmente los sólidos sedimentables cuantificados para 1 hora de sedimentación según el Método estándar y además parte sustancial de sólidos orgánicos que, de otro modo, podrían formar depósitos de lodos perjudiciales. La eficiencia de remoción de sólidos para el tiempo de detención establecido representa la eliminación de aproximadamente el 50% de los sólidos suspendidos iniciales, valor que corresponde al rango de 50-70% en sedimentadores primarios bien dimensionados (Metcalf y Eddy, 1995).

## V.2 EVALUACIÓN DE TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE CROMO

Una vez revisada la bibliografía y documentación referida a la remoción de cromo trivalente de soluciones acuosas o líquidos residuales, se pudo constatar que las técnicas de precipitación química, intercambio iónico y separación por membrana son las que registran experimentación con efluentes de tenerías y específicamente de la etapa de curtido.

Técnicas como la adsorción y bioadsorbentes pueden ser aplicables a la remoción de cromo en solución con mayores selectividades que las resinas de intercambio iónico, usando materiales de bajo costo (en algunos casos residuos de otros procesos) y de fácil disposición, pero la susceptibilidad a la degradación y al ensuciamiento convierten a estos materiales adsorbentes en potenciales contaminantes sólidos que los hacen poco atractivos para aplicaciones de líquidos residuales industriales (Kentish y Stevens, 2001).

Por ello a continuación se presentarán las tecnologías que son técnicamente viables a la remoción de cromo en solución y sus características en la aplicación a efluentes de tenerías.

La tabla N° 15 muestra las características más relevantes de las técnicas comunes aplicadas a la remoción de cromo de líquidos residuales. Es posible notar que los procesos como intercambio iónico y separación con membranas pueden ser altamente efectivos en la remoción de cromo dependiendo de la concentración inicial del mismo, aunque ambas presentan el inconveniente de posible ensuciamiento y obturación del medio selectivo, por lo que requerirían sistemas de pre-tratamiento par reducir la cantidad de impurezas que caracterizan un efluente de la etapa de curtido.

En base a la información expuesta es posible determinar que la precipitación sigue siendo la técnica base en la remoción de cromo y técnicas como la separación por membranas e intercambio iónico son atractivas en aplicaciones de este sector industrial como tratamiento final del efluente resultante del tratamiento químico.

**Tabla Nº 15.** Características de aplicación de las técnicas de remoción de cromo

Técnica	Rango de aplicación en remoción de cromo	Características en aplicaciones a efluentes de tenerías	Desventajas
Precipitación Química	-Aplicable efluentes de curtido con concentraciones de cromo de 3000-6000 mg/l, permitiendo alcanzar remoción de cromo de 95-99,9%, remoción de la DQO de 40-60% y la remoción de 80-90% de sólidos suspendidos.	-Es posible obtener sobrenadantes con concentraciones en cromo de 1-10 mg/l, por lo que se requiere de un tratamiento final para ser descargado al ambiente. -Es una técnica madura en el tratamiento de cromo en efluentes de curtido. -Las soluciones de cromo recuperadas por esta vía pueden reciclarse al proceso de curtido reemplazando un 35% de las sales de cromo frescas añadidas.	-Generación de residuos sólidos con elevado contenido de cromo. -El reciclaje del cromo puede afectar la calidad del cuero, debido a las impurezas orgánicas, componentes proteicos y sales disueltas
Intercambio Iónico	-Aplicaciones en efluentes de curtido diluido a 100-150 mg/l, con remociones 90% de cromo (Petruzelli et al, 1994) -En aplicaciones a soluciones sintéticas de 5-100 mg/l, se alcanzan remociones de 98-99,9%	-Aplicado a escala piloto con un costo de inversión, operación y mantenimiento de 9,2 US\$/m <sup>3</sup> (Dic, 1993). Experimentación por más de 30 ciclos de saturación-regeneración con funcionamiento satisfactorio (Petruzelli et al, 1994). -Se requieren resinas carboxílicas macroporosas para minimizar el taponamiento de los poros con sólidos suspendidos y material proteico.	-El volumen de la resina incrementa proporcionalmente con la concentración del soluto, lo que hace que para elevadas concentraciones el tamaño de los equipos haga el proceso inviable.
Separación con Membranas	-En soluciones sintéticas menores a 100 mg/l, se alcanza remociones de 94-99,9% (Taleb Ahmed et al, 2004) -En efluentes de curtido con concentraciones de 3000 mg/l, se alcanzan remociones de 60-70%	-Para el tratamiento de residuos de tenerías y recuperación de cromo, se aplican sistemas híbridos de membranas MF/NF, UF/RO, NF/RO. -El esquema UF/NF presenta las características apropiadas para la recuperación de cromo de efluentes de curtido con el uso de membranas inorgánicas (Shalan et al, 2001). -Existen investigaciones en aplicaciones como tratamiento secundario (posterior a la precipitación química) en ensayos a escala de laboratorio (Scholz y lucas, 2003; Shalan et al, 2001).	-El tiempo de vida de las membranas esta limitado por el ensuciamiento o ruptura. -El costo de reemplazo periódico debes ser incluido en cualquier análisis de viabilidad económica.

### **V.2.1 Remoción de cromo por Precipitación Química.**

El análisis y evaluación de la precipitación química con el propósito de establecer las condiciones adecuadas para la remoción de cromo del efluente de curtido implicó la evaluación de distintos agentes precipitantes, tiempo mínimo de precipitación, posible combinación de agentes precipitantes y efecto de la aplicación de coagulantes en la precipitación de cromo. La consecución de las condiciones de la manera adecuada permitirían la obtención de un efluente con un contenido de cromo apto para un tratamiento o disposición final y la reducción al máximo de residuos sólidos con alto contenido de cromo. A continuación se muestran los resultados del estudio de precipitación química de cromo de los efluentes de la etapa de curtido de las tenerías El Puma C.A y Propiel C.A.

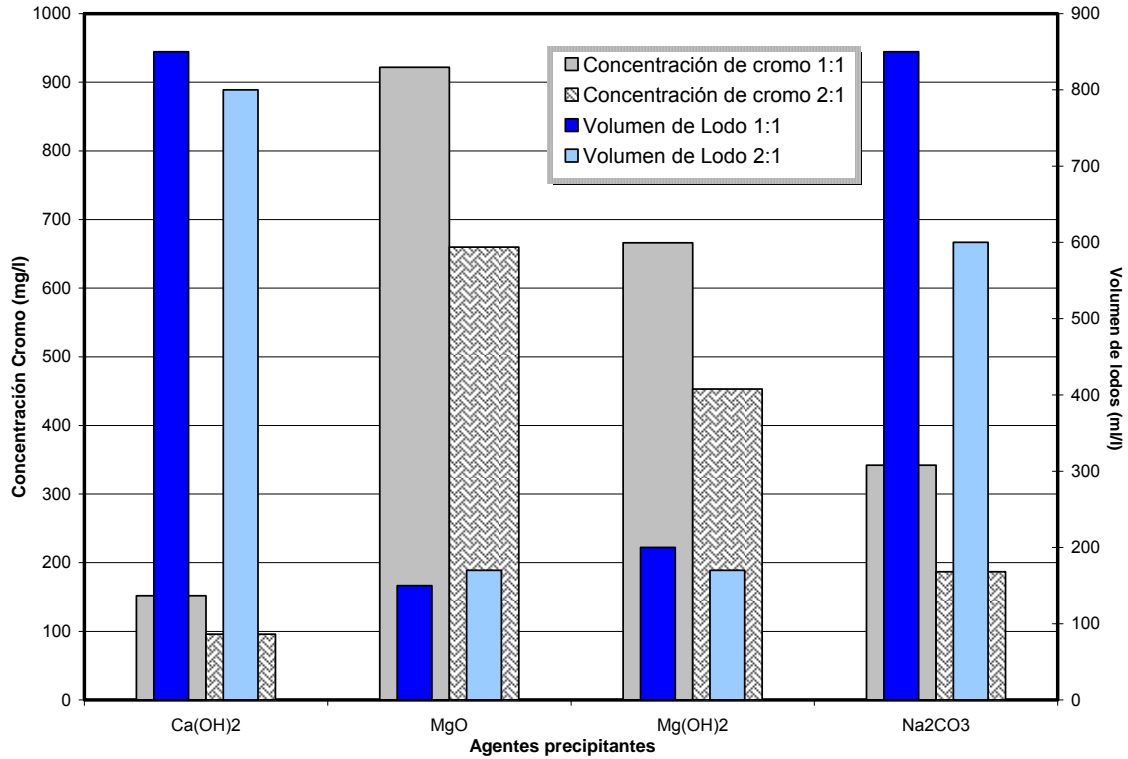
#### **a-. Evaluación de agentes precipitantes**

En la evaluación de álcalis para la precipitación química de cromo, dirigida a establecer el tipo y dosis de agente precipitante que proporcione mejores resultados técnico-ambientales, se obtuvieron los siguientes resultados:

La figura N° 6 muestra los niveles de precipitación de cromo del efluente de curtido de la tenería El Puma C.A con una relación de álcalis igual a la requerida estequiométricamente (1:1) y una relación 2 veces superior a dicho requerimiento (2:1) considerando un tiempo de sedimentación de 1 hora.

Se observa mediante las barras mayor eficiencia de remoción de cromo con el uso de la cal apagada para ambas relaciones de dosificación. La aplicación de álcalis a una relación 2:1 genera mejores resultados en todos los casos expuestos, con mejoras más significativas para el óxido e hidróxido de magnesio y aunque, los niveles de cromo en el sobrenadante disminuyen de manera apreciable

(comparados con la cal apagada), el volumen de lodo para ambos casos es prácticamente igual y los menores respecto a los otros álcalis estudiados.



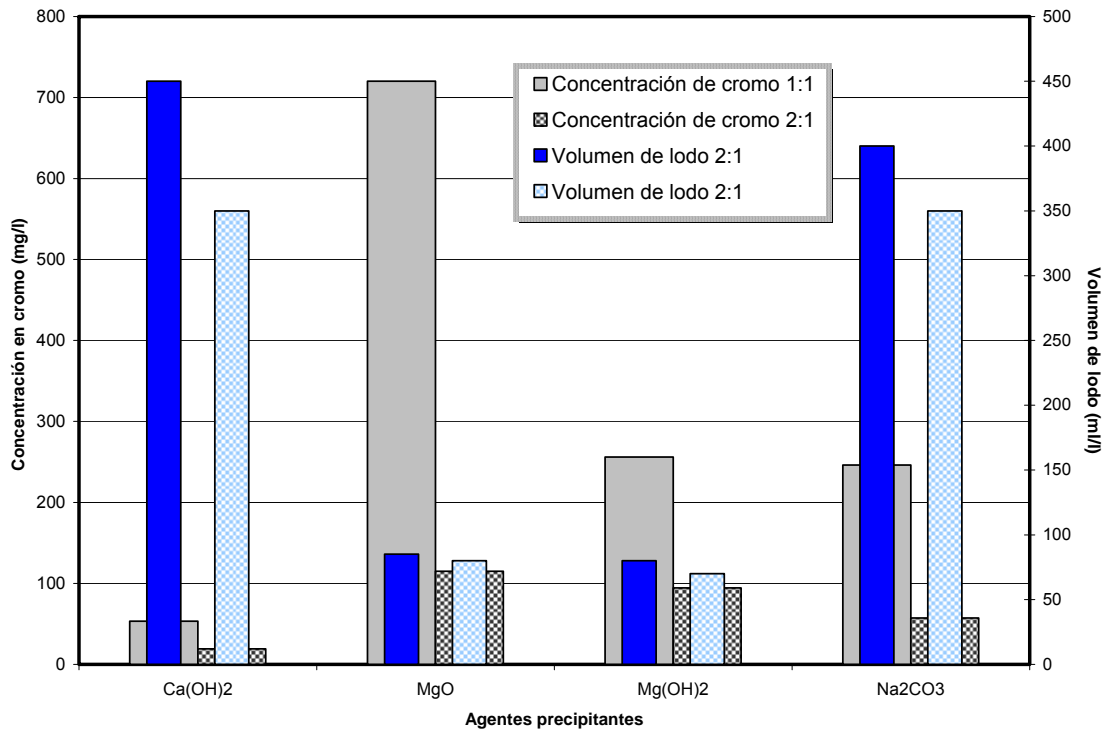
**Figura N° 6.** Precipitación química aplicada a una muestra de la tenería El Puma C.A de 12350 mg/l en cromo.

Con la aplicación de cal apagada y carbonato de sodio se obtiene los mayores volúmenes de lodos y con densidades menores a 2 Kg/l, mientras que los lodos obtenidos con el uso de álcalis de magnesio exhiben densidades promedios de 2,4-2,6 Kg/l. Es importante destacar que para todos los casos la zona clara de sedimentación es escasa por la falta de compactación de los lodos y la concentración de cromo en el caso más favorable es próxima a los 100 mg/l valor muy superior al establecido en la normativa ambiental de Venezuela.

Cabe destacar además, que la concentración de cromo del efluente de la etapa de curtido de la tenería El Puma que se empleo en este análisis, es muy elevada respecto a los valores típicos de descarga de este tipo de efluente, con ello, la elevada dosificación de los álcalis en seco necesaria para propiciar la precipitación del cromo resultó poco efectiva, en vista que estos productos químicos son pocos solubles. Se requeriría de un estricto control de la dosificación para evitar que este sea arrastrado con el material que va precipitando de acuerdo a como ocurre la reacción química ó es su defecto realizar la dosificación como una lechada del álcali. Este punto en particular de pérdida del agente precipitante en lodo, puede explicar los bajos niveles de remoción expuestos en la figura N° 5.

La figura N° 7, muestra los niveles de remoción de cromo y volúmenes de lodos para el efluente de la tenería Propiel C.A con 1 hora de sedimentación y la aplicación de relaciones de álcalis de 1:1 y 2:1 respecto al requerimiento estequiométrico.

Es posible distinguir la mejoría en los niveles de remoción de cromo de la relación 2:1 respecto a la dosificación 1:1 para todos los álcalis estudiados. Se obtienen concentraciones de cromo en el sobrenadante alrededor de 100 mg/l ó mucho menores en el caso de precipitación con cal apagada con la aplicación de una cantidad de álcalis equivalente a 2 veces lo requerido estequiométricamente. Los volúmenes de lodos obtenidos con el tratamiento con cal apagada y carbonato de sodio presentan niveles similares, con la particularidad que la concentración de cromo en el sobrenadante es mayor con la acción del carbonato. Referente a los volúmenes de lodo con la precipitación con magnesio, resultan más atractivo comparado con la cal y carbonato de sodio, aunque las concentraciones de cromo son próximas a los 100 mg/l.



**Figura N° 7.** Precipitación química aplicada a una muestra de la tenería Propiel C.A de 3828 mg/ en cromo.

Desde el punto de vista de los requerimientos técnicos se demuestra en el tratamiento de ambos efluentes que la cal apagada genera la remoción más efectiva del cromo, con concentraciones de cromo en el sobrenadante inferiores a 100 mg/l. La relación de dosificación 2:1 proporciona una mejora apreciable en la reducción de las concentraciones de cromo, con la generación de los lodos en magnitudes similares a las obtenidas dosificando el requerimiento estequiométrico para precipitar cromo. Ahora bien, del punto de vista ambiental (disposición del lodo) y/o condiciones de recuperación, la aplicación de compuestos de magnesio permite reducir en más de un 50% los volúmenes de lodos respecto a la precipitación con cal apagada o carbonato de sodio.



La tabla N° 16 reporta los valores exactos resultantes de la precipitación química para muestras de la tenería El Puma y Propiel, con la aplicación de una dosis de álcali de 2:1.

**Tabla N° 16.** Niveles de precipitación química y pH para el efluente de la etapa de curtido de la tenería El Puma C.A y Propiel C.A.

Agente precipitante	Muestra Tenería Propiel C.A			Muestra Tenería El Puma C.A		
	pH final	Concentración Cromo final (mg/l)	Volumen de lodo generado (ml)	pH final	Concentración Cromo final (mg/l)	Volumen de lodo generado (ml)
Ca(OH) <sub>2</sub>	11,05	19,2	350	12,32	95,8	800
MgO	9,53	115	80	9,28	660	170
Mg(OH) <sub>2</sub>	9,12	94,4	70	9,78	453	170
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,20	57,4	350	9,56	187	600

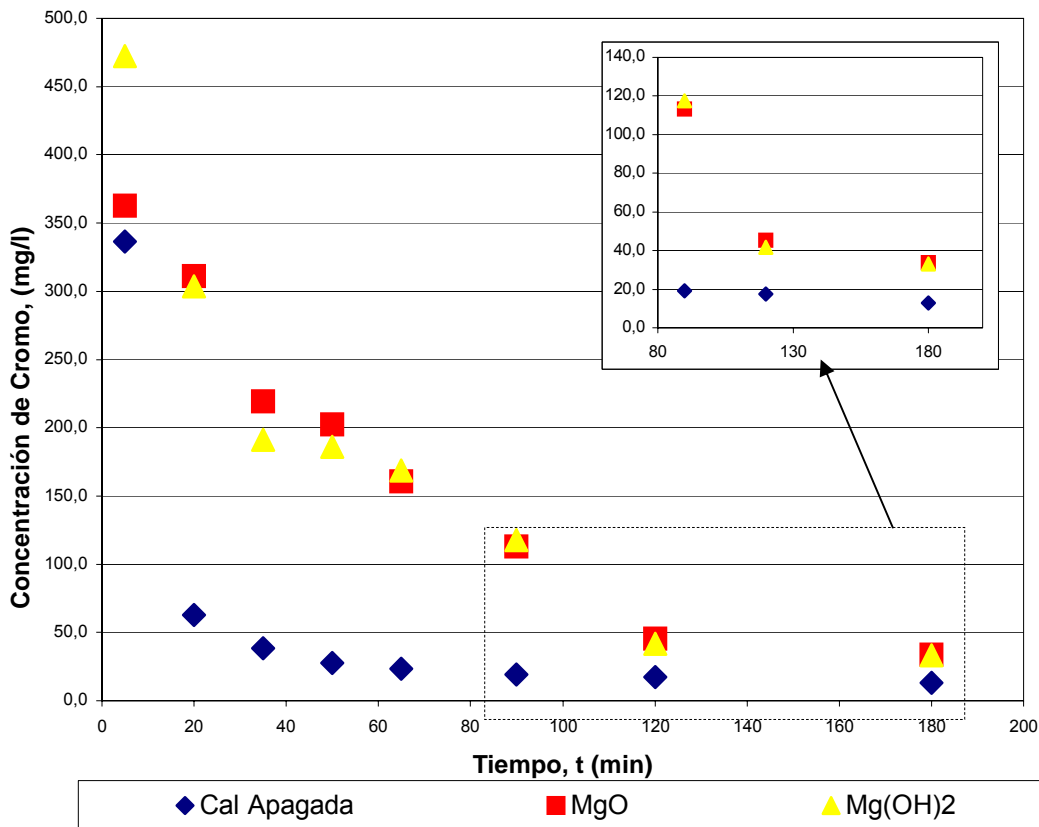
Esta permite observar que para los compuestos de magnesio y el carbonato de sodio, los valores de pH se encuentran levemente fuera del rango establecido en la normativa de 6-9, pero en el caso del hidróxido de calcio se excede en más de 2 unidades, por lo que requeriría un ajuste químico.

En vista, que las condiciones de precipitación establecidas en pruebas descritas anteriormente no corresponden a lo óptimo, los resultados permiten sólo una evaluación de los álcalis de manera cualitativa. Surge entonces la necesidad de establecer el tiempo mínimo para que la reacción química que tiene lugar se complete casi en su totalidad, obteniéndose así de cada álcali la reducción en la concentración de cromo sin cambios significativos en el tiempo, para así establecer la necesidad de variantes en el proceso logrando el nivel de descarga establecido en la normativa ambiental.

**b-. Tiempo óptimo de sedimentación**

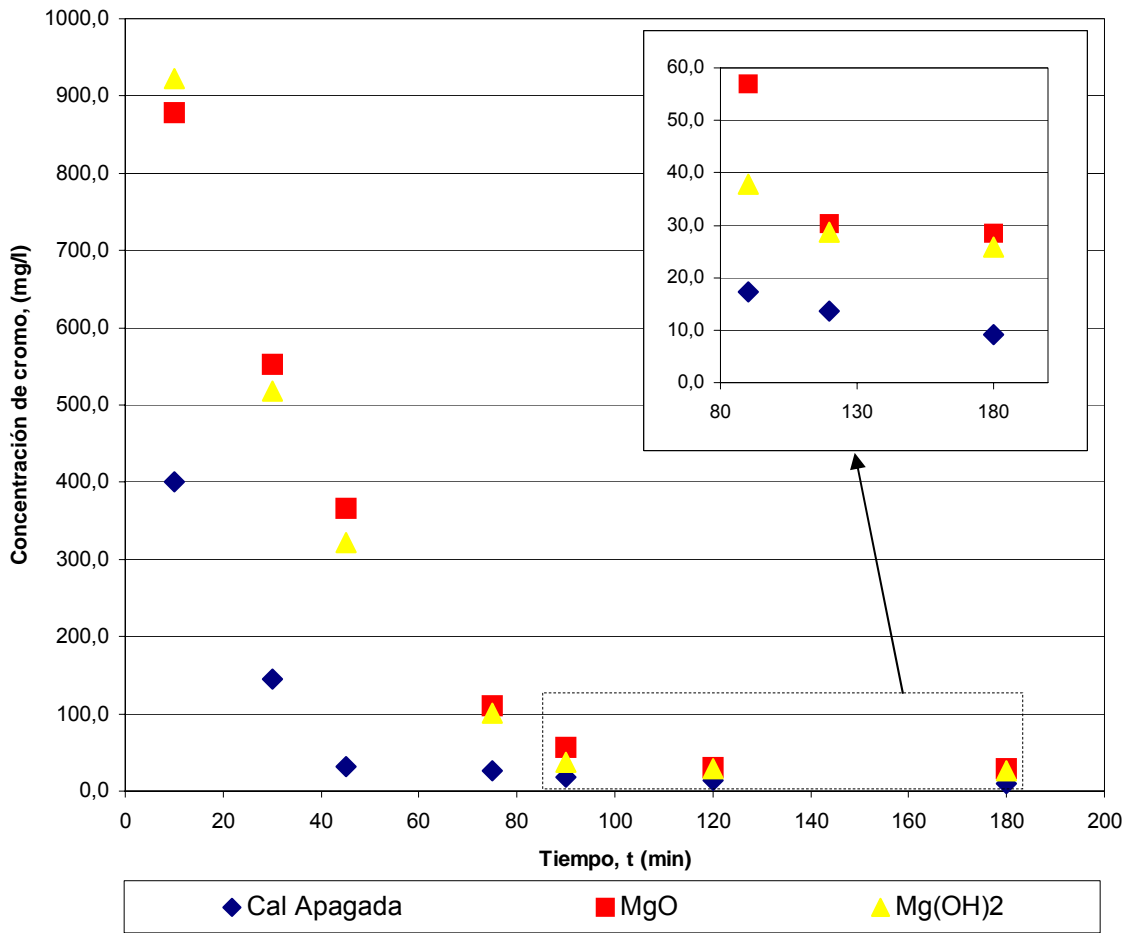
Con la finalidad de establecer el tiempo de sedimentación adecuado para el proceso de precipitación química se evaluó la concentración de cromo en el sobrenadante en función del tiempo, para el tratamiento con cal apagada por presentar mayores niveles de remoción de cromo y para el óxido e hidróxido de magnesio por generar los menores volúmenes de lodos en los ensayos de precipitación a escala de laboratorio.

A continuación, se presentan las concentraciones de cromo en función del tiempo para efluentes de la etapa de curtido de dos tenerías, empleando una relación de álcalis de 2 veces el valor requerido estequiométricamente.



**Figura Nº 8.** Niveles de remoción cromo en función del tiempo para una muestra de 3401 mg/l en cromo de la tenería El Puma C.A.

En la figura N° 8 es posible observar para todos los álcalis estudiados que a partir de 120 minutos la concentración de cromo no varía significativamente con el tiempo. El sobrenadante presente en la precipitación con cal apagada muestra niveles de cromo menores a 50 mg/l una vez transcurrido 20 minutos y cercano a 10 mg/l para un tiempo de 180 minutos. La precipitación con el óxido e hidróxido de magnesio muestran concentraciones menores a 40 mg/l luego de transcurrido 120 minutos de sedimentación con niveles similares para ambos compuestos.



**Figura N° 9.** Niveles de remoción cromo en función del tiempo para una muestra de 3828 mg/l de la tenería Propiel C.A.

La figura N° 9, muestra los tiempos de sedimentación para el efluente de curtido de la tenería Propiel. Para este caso de igual manera la cal apagada presenta niveles adecuados de remoción (menores de 50 mg/l) en tiempos relativamente cortos. El óxido de magnesio requiere de aproximadamente 100 minutos para remover cromo hasta una concentración de 30 mg/l, de forma similar el hidróxido de magnesio a partir de ese tiempo presenta un nivel de remoción significativo.

El seguimiento de las concentraciones a través del tiempo permitió establecer en ambos efluentes de curtido que no es posible disminuir la concentración de cromo a 2 mg/l (establecido en la normativa ambiental de Venezuela) con un tiempo de reacción y precipitación de 180 minutos. Aún con la aplicación de cal apagada a una relación 2:1, donde los niveles son muy próximos, las partículas de hidróxido de cromo generadas en la reacción de álcalis con el cromo, no poseen suficiente peso para sedimentar. Esta característica de suspensión de las partículas de cromo no varía significativamente para tiempos mayores a 180 minutos, así lo demuestra las concentraciones de cromo en el sobrenadante resultante luego de 16 horas de sedimentación, expuesto en la tabla N° 17.

**Tabla N° 17.** Niveles de precipitación química para el efluente de la etapa de curtido de la tenería “El Puma C.A” con 16 horas de sedimentación

Agente precipitante	pH final	Concentración cromo final (mg/l)	Volumen de lodo generado (ml)
Ca(OH) <sub>2</sub>	12,28	5,5	350
MgO	9,28	22,1	65
Mg(OH) <sub>2</sub>	9,76	18,7	60
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,59	12,4	300

**c-. Combinación de agentes precipitantes**

Con el objetivo de combinar la elevada capacidad de remoción de cromo en solución de la cal apagada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) y las excelentes propiedades coagulantes de compuestos como el óxido e hidróxido de magnesio, los cuales forman un lodo compacto del cromo precipitado, se evaluaron los niveles de remoción para distintas mezclas de estos álcalis.

La tabla N° 18, muestra los niveles de remoción de cromo para distintas mezclas de óxido de magnesio e hidróxido de calcio, aplicado al efluente de curtido de la tenería El Puma.

**Tabla N° 18.** Niveles de precipitación química para el efluente de la etapa de curtido de la tenería “El Puma C.A” (mezcla de  $\text{Ca(OH)}_2$  –MgO)

Agente precipitante	Remoción de cromo (%)	Concentración cromo final (mg/l)	Volumen de lodo generado (ml)
$\text{Ca(OH)}_2$	99,64	12,3	550
MgO	98,86	38,8	70
50% $\text{Ca(OH)}_2$ – 50% MgO	99,34	22,3	230
75% $\text{Ca(OH)}_2$ – 25% MgO	99,56	14,9	340

La mezcla de álcalis en la relación 75:25 presenta resultados muy similares a los obtenidos en el tratamiento con cal apagada, reduciendo aproximadamente en un 35% el volumen de lodos en ambos casos con un porcentaje en remoción de cromo que varía en 0,1%. La mezcla 50:50 reduce la concentración de cromo en un 50% respecto al valor obtenido con la aplicación de óxido de magnesio, pero el volumen de lodos generados aproximadamente 3 veces mayor.

La tabla N° 19, muestra los niveles de remoción de cromo para mezclas de hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio, aplicado al efluente de curtido de la tenería El Puma.

**Tabla N° 19.** Niveles de precipitación química para el efluente de la etapa de curtido de la tenería “El Puma C.A” (mezcla de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )

Agente precipitante	Remoción de cromo (%)	Concentración cromo final (mg/l)	Volumen de lodo generado (ml)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	98,95	35,6	65
50% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 50% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	99,29	22,4	200
75% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 25% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	99,52	16,4	350
85% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 15% $\text{Mg}(\text{OH})_2$	99,69	10,6	400

Los resultados obtenidos en esta experiencia presentan características similares a las obtenidas en las mezclas presentadas en la tabla N° 18, con valores ligeramente inferiores en las concentraciones de cromo y volúmenes de lodo. Si embargo, la mezcla de cal apagada e hidróxido de magnesio en una relación 85:15, presenta un porcentaje de remoción de cromo mayor al proporcionado por la cal apagada pura con una reducción de aproximadamente 25% del volumen de lodo.

De manera general, la combinación de álcalis proporciona mejoras importantes en cuanto los volúmenes de lodos formados, y aunque no representaría una alternativa a considerar para la descarga del sobrenadante sin un tratamiento final, podría mejorar como alternativa económica al uso de sólo compuestos de magnesio, de acuerdo a los costos que estos representan comparado con el hidróxido de calcio. Ahora bien, si se pretende la adecuación del afluente respecto al contenido de cromo requiere de ayudantes de coagulación, tales como las sales de aluminio o hierro.

**d-. Acción de coagulantes para mejorar las condiciones de precipitación de cromo:**

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la evaluación del sulfato de aluminio como coagulante en la precipitación química de cromo con óxido de magnesio.

La tabla N° 20, muestra los niveles de cromo alcanzado para distintas dosis de sulfato de aluminio de grado comercial (empleado actualmente en la planta de tratamiento de la tenería El Puma) en el tratamiento del efluente de curtido de la tenería El Puma.

**Tabla N° 20.** Efecto del coagulante Sulfato de Aluminio sólido en la precipitación química con MgO para el efluente de la etapa de curtido de la tenería “El Puma C.A”

Dosis $Al_2(SO_4)_3$ (mg/l)	pH final	Concentración cromo final (mg/l)	Volumen de lodo generado (ml/l)
Sin coagulante	9,25	922	150
Sin coagulante	9,28	164	100
75	9,22	231	90
120	9,25	219	92
220	9,18	190	98
320	9,21	167	100

(\*) Ensayo con 16 horas de sedimentación

En iguales condiciones de precipitación química de este efluente, sin la aplicación de coagulante la concentración de cromo alcanzada fue de 922 mg/l y 150 ml/l de lodos y para el tratamiento con de óxido de magnesio y sulfato de aluminio se obtienen concentraciones de cromo próximas a 200 mg/l y volúmenes de lodos menores a 100 ml/l, lo que representa la reducción de aproximadamente 80% la concentración de cromo en el sobrenadante en una hora de sedimentación. Cabe destacar, que el coagulante permite obtener niveles de remoción de cromo en 1

hora, equivalente a los niveles obtenidos en 16 horas de sedimentación y en algunos casos volúmenes de lodos menores.

En la figura N° 10, se visualiza el efecto de la adición de coagulante en la precipitación química con óxido de magnesio. Es posible apreciar a la izquierda de la figura como el sobrenadante aún posee altos niveles de cromo y a la derecha los conos imhoff con coagulante presentan una zona clara evidente.



**Figura N° 10.** Precipitación con coagulantes en una muestra de la tenería El Puma C.A

La tabla N° 21, muestra el tratamiento del efluente de curtido de la tenería Propiel con distintas dosis de sulfato de aluminio. Los niveles de remoción de cromo respecto a la precipitación química sin coagulante mejoran significativamente de 115 mg/l y 80 ml/l de lodo a concentraciones inferiores a 50 mg/l con volúmenes de lodo que se reducen en un 50% aproximadamente. Por tanto, la aplicación de coagulante se hace necesaria para aumentar la eficiencia en la sedimentación del cromo precipitado.



**Tabla N° 21.** Efecto del coagulante Sulfato de Aluminio sólido en la precipitación química con MgO para el efluente de la etapa de curtido de la tenería “Propiel C.A”

Dosis $Al_2(SO_4)_3$ (mg/l)	pH final	Concentración Cromo final (mg/l)	Volumen de lodo generado (ml)
Sin coagulante	9,53	115	80
75	9,15	71,9	65
120	9,21	45,1	50
220	9,22	37,3	45
320	9,56	42,5	80

En cuanto a la dosis óptima es posible observar en las tablas N° 16 y 17 que los niveles más favorables se presentan para una concentración ligeramente superior a los 200 mg/l de sulfato de aluminio pero inferiores a 300 mg/l, en vista que para esta última se evidencia un aumento en los volúmenes de lodos. En base a esto, se propone como adecuado la aplicación del sulfato de aluminio entre un rango de 200-250 mg/l.

#### **e-. Análisis y selección de condiciones de la precipitación química**

Analizada las relaciones de dosificación de álcalis y el tiempo adecuado de sedimentación, se pueden establecer como propuestas técnicas en la remoción de cromo las siguientes condiciones.

La tabla N° 22, muestra las características del sobrenadante resultante en la aplicación de los álcalis en los términos expuestos y bajo las condiciones consideradas óptimas.

**Tabla N° 22.** Características del afluente posterior al tratamiento químico de la muestra de la tenería el Puma de 3401 mg/l en cromo

Parámetros (mg/l)	MgO 200 mg/l Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mezcla 75%Ca(OH) <sub>2</sub> -25%MgO	Mezcla 75%Ca(OH) <sub>2</sub> -25%MgO 200 mg/l Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cromo	16,3	14,9	5,2
Sólidos suspendidos	4377	3283	2845
DQO	3158	2956	2894
Lodos (ml/l)	35	340	90

Nota: El tiempo de sedimentación 3 horas y dosificación 2:1.

Si los parámetros evaluados son comparados con las condiciones iniciales del efluente (mostrados en la tabla N° 10), es posible apreciar que el nivel de sólidos suspendidos y DQO son reducidos en más de 80% y 60% respectivamente, como promedio en todos los casos planteados, pero las concentraciones de cromo y demás parámetros aún sobre pasan los límites de ambientales y requerirían de un tratamiento final su descarga final.

#### IV.4.2 Remoción de cromo con resinas de intercambio iónico

En base a las aplicaciones comunes en la cuales se emplean resinas de intercambio iónico y considerando las limitaciones que éstas presentan, es poco práctico la aplicación de esta técnica de separación en el tratamiento de un efluente industrial con las condiciones de pH, concentración de cromo y la cantidad de sólidos presentes (posible taponamiento de la resina), tal como se evidencia en las tablas N° 10 y 11. En vista de ello, se estudió el intercambio iónico como una técnica para el tratamiento final del efluente y no como una alternativa a líquidos residuales provenientes de la etapa de curtido.

Para la evaluación de esta técnica de remoción es necesario conocer las características importantes de la resina, para el caso cuando se requiere la retención del cromo tal como se encuentra en el efluente real. Para ello se

determinó la capacidad útil de varias resinas, estableciendo una fuga iónica próxima a la concentración de cromo permisible en la reglamentación de Venezuela. A continuación se muestran las capacidades de resinas de intercambio para muestras sintéticas de 100 y 150 mg/l de cromo, compiladas en la tabla N° 23.

**Tabla N° 23.** Características de resinas de intercambio iónico para la remoción de cromo de soluciones sintéticas de 100 mg/l y 150 mg/l.

Resina	Tipo	Capacidad Útil (eq/l)	
		Muestra 100 mg/l	Muestra 150 mg/l
Amberlite IR-120	Catiónica fuerte	1,18	1,12
Duolite	Catiónica débil	0,90	0,82
Purolite	Catiónica débil	1,10	1,05

En ésta se refleja una disminución de dicha capacidad con el aumento de la concentración de la solución influyente, lo que demuestra que para el tratamiento de una muestra con elevada concentración en cromo implicará un mayor requerimiento en volumen de resina para obtener los niveles de cromo deseados en la solución eluyente de la columna.

Para la regeneración de estas resinas se requirió de una solución de ácido sulfúrico 0,5N, consiguiendo la operación de 10 ciclos de saturación-regeneración sin efecto significativo en la capacidad de las resinas, como se observas en al figura N° 11, lo que sugiere que no existe acumulación de cromo dentro las mismas. Sin embargo, esta capacidad podría verse afectada para igual número de ciclos operativos si la solución tratada presenta un alto contenido de sólidos suspendidos.

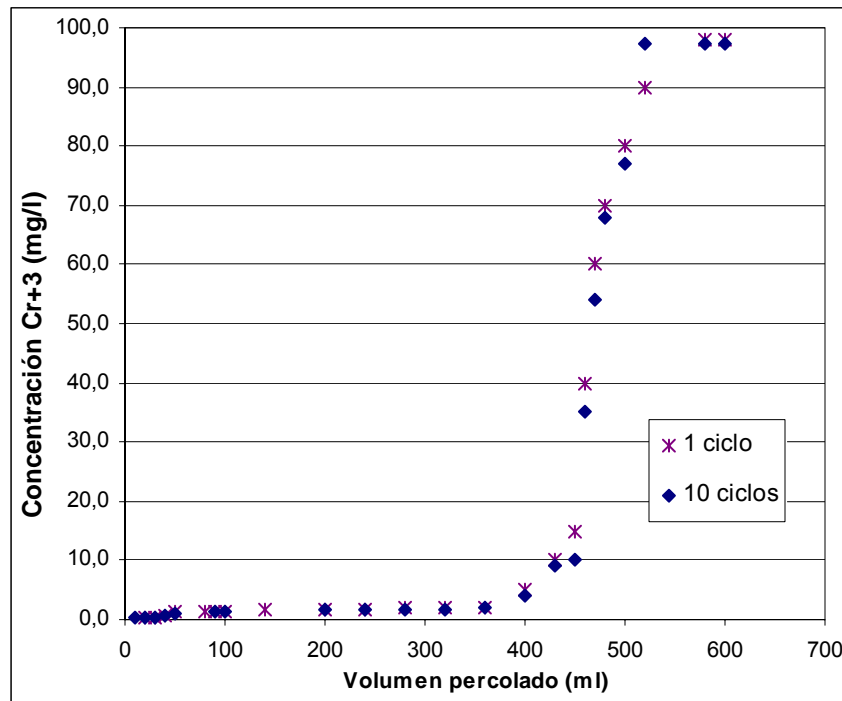


Figura Nº 11. Curva de Saturación de la resina AMBERLITE IR 120 para una solución de cromo de 100 ppm

#### IV.5 Propuesta de sistema de remoción de cromo

A continuación se presentan los aspectos que involucra la ingeniería básica referente al sistema de remoción de cromo proveniente del efluente de curtido de la tenería El Puma C.A, la propuesta que se plantea involucra tres conjuntos de operaciones que consisten en:

*a-. Tratamiento primario:* Este tratamiento incluye la operación de desbaste a través de un sistema de rejas para la remoción de sólidos de gran tamaño y el uso de un tanque de decantación primaria destinado a la eliminación del 100% de los sólidos sedimentables, 50-70% de sólidos suspendidos y 40-60% de la demanda química de oxígeno (Metcalf y Eddy, 1995).

*b-. Precipitación química del cromo:* Este tratamiento involucra los equipos necesarios para la adición y mezclado de compuestos químicos con el líquido

residual proveniente del tratamiento primario. Básicamente, la remoción de cromo se lleva a cabo en un tanque cónico agitado que permita la separación del sobrenadante de baja concentración en cromo y el lodo generado al precipitar el cromo y otras impurezas. La finalidad de esta operación es la remoción entre 95-99,9% de cromo, 85-90% de sólidos suspendidos y 60% de la DQO aproximadamente.

*c-. Tratamiento final:* Este tratamiento involucra las operaciones necesarias para ajustar y acondicionar el líquido residual para su descarga final. Consiste en primer lugar de un medio filtrante destinado a la remoción de partículas de hidróxido de cromo que no poseen el peso suficiente para sedimentar y además de reducir la cantidad presente de sólidos suspendidos, que aún es significativa luego de la precipitación química. En segundo lugar, surge la necesidad de una técnica para la remoción de cromo hasta obtener concentraciones inferiores a 2,0 mg/l. Para esta investigación se propone como tratamiento final el uso de resinas de intercambio iónico macroporosas, selectivas hacia el cromo.

El sistema de recuperación debe operar por carga. El volumen de descarga del efluente de curtido considerando la capacidad máxima instalada para procesamiento de pieles, estimada en 1200 pieles semanales de ganado vacuno y con un peso promedio de 35Kg piel, representaría una descarga  $63\text{m}^3$  de solución residual de cromo, considerando la aplicación de  $1,5\text{m}^3$  de agua por tonelada de piel procesada.

Actualmente la tenería El Puma opera en un 20% de su capacidad, lo que representa descargas de aproximadamente  $7\text{m}^3$  de líquido residual de la etapa de curtido.

El sistema propuesto para la remoción y posible recuperación de cromo, presentado en la figura N° 12, cuenta con una serie de operaciones dispuestas de

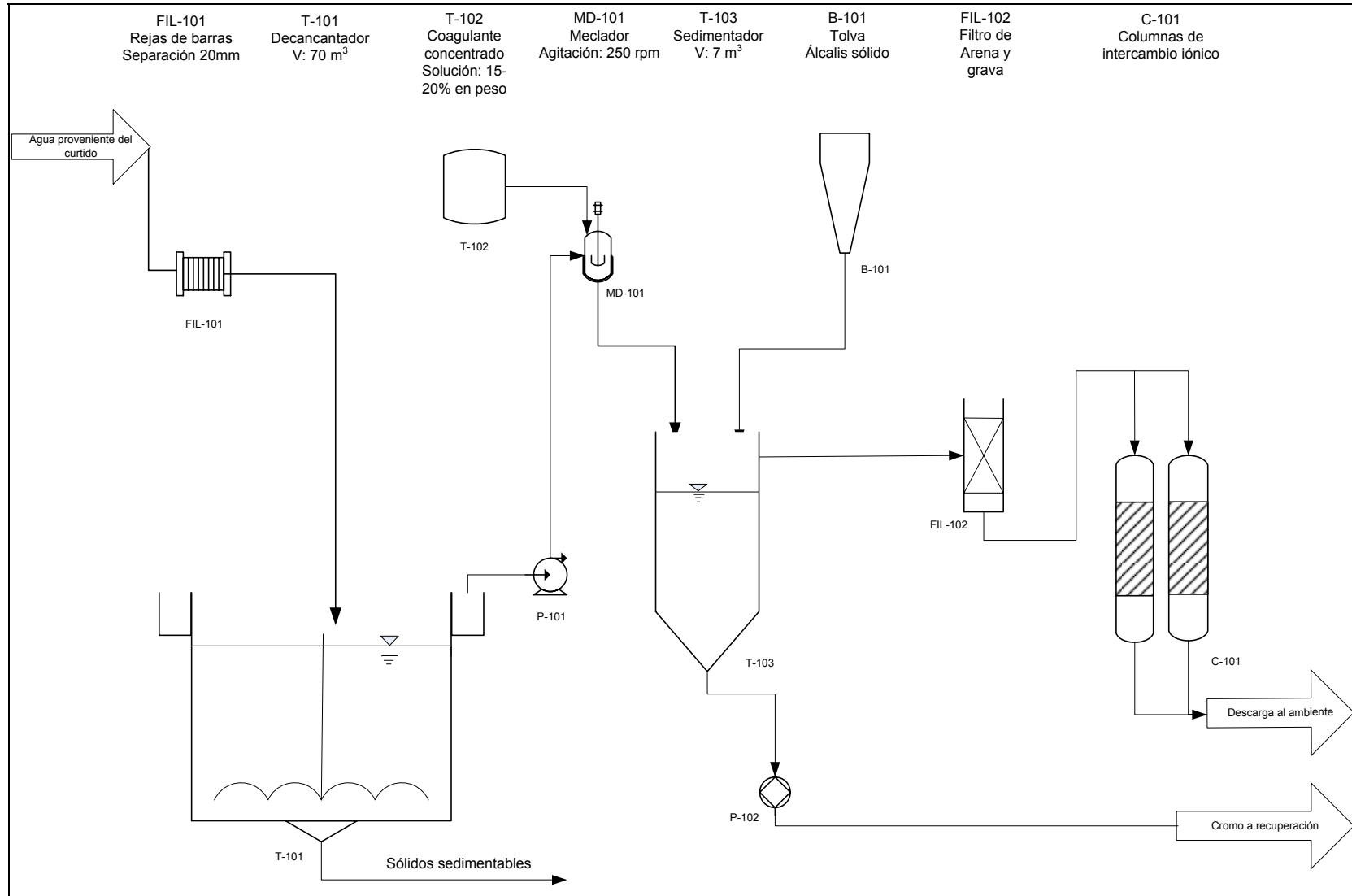
tal manera que permita el tratamiento de la totalidad del líquido residual proveniente de una descarga de la etapa de curtido; removiendo el cromo y material contaminante de forma eficaz, tanto del punto de vista ambiental como económico.

Una vez expuesto el esquema de remoción de cromo, ajustándose a los requerimientos que implica el efluente de una etapa de curtido, se describirá la secuencia de tratamiento para el sistema propuesto:

El efluente proveniente de la etapa de curtido es dirigido mediante una serie de canales a una etapa de desbaste F-101, que consiste en una serie de barras de 10 mm de espesor separadas 20 mm, donde se retienen sólidos de gran tamaño como trozos de cueros que pueden ser arrastrados por el volumen de agua procedente de los equipos de curtido. Seguidamente la corriente desbastada pasa al decantador primario T-101, tanque rectangular de 70m<sup>3</sup>, diseñado para la remoción del 100% sólidos sedimentables, que representa aproximadamente el 10% del volumen de efluente tratado con un tiempo de retención de 2 horas.

Transcurrido el tiempo requerido para la decantación de los sólidos sedimentables presentes en el efluente, el líquido es pasado por gravedad a través de un tamiz de 2 mm de apertura para eliminar el material flotante o sólidos suspendidos, luego es bombeado por P-101 hacia el mezclador MD-101, en el cual, se dosifica sulfato de aluminio de concentración entre 150-200 mg/l como solución líquida proveniente del tanque de solución concentrada T-102. El mezclador MD-101 proporciona el mezclado rápido (a una velocidad de 250 rpm con un agitador tipo turbina) del coagulante con líquido tratado que pasa continuamente por él, para posteriormente descargarlo por gravedad hacia el T-103. Este tanque opera como un sedimentador, provisto de agitación mecánica con un motor de velocidad variable y una tolva B-101 para la adición del álcali requerido para la precipitación química del cromo.

Figura Nº 12. Sistema de remoción y recuperación de cromo



En el sedimentador T-103, se trata 5-7m<sup>3</sup> del líquido residual proveniente del decantador T-101 (lo cual representa el procesamiento de 150-200 cueros semanales, capacidad promedio de procesamiento actual de la tenería El Puma C.A). El álcalis propuesto para la remoción de cromo consiste en una mezcla de óxido de magnesio e hidróxido de calcio 75-25% en peso.

El sobrenadante resultante de T-103 luego de 3 horas de sedimentación, es descargado por gravedad hacia un filtro de arena y grava F-102, para remover partículas no sedimentables de hidróxido de cromo y los sulfatos de calcio y/o magnesio generados en la reacción química que tiene lugar. La elución proveniente de F-102 contendrá aproximadamente 10-50 mg/l de cromo, por ello requerirá de un tratamiento final para cumplir la normativa que rige las descargas a la cuenca del lago de Valencia, el cual consiste en unos lechos de intercambio iónico constituidos por la resina catiónica Amberlite IR 120.

El producto de fondo de T-103, el cual, consiste de lodo con alto contenido de cromo es bombeado por P-103 a un tanque para la redisolución de cromo T-104, donde reacciona químicamente con ácido sulfúrico y se obtiene un licor de cromo apto para su posible reuso.



**CAPÍTULO VI**  
**CONCLUSIONES**

A continuación se presentan las conclusiones sugeridas luego de la evaluación y discusión de los resultados:

1-. Respecto a las interferencias de contaminantes particulares en la determinación de otras contaminantes según los procedimientos descritos en el Método Estándar, se concluye que:

⇒ En presencia de cromo trivalente en solución, el Método Estándar permite la estimación adecuada de la Demanda Química de Oxígeno, en vista que el efecto de la presencia de dicho contaminante queda sumido en los errores que involucra la aplicación de la técnica.

⇒ El cromo en solución presente en líquidos residuales de curtido no genera ninguna interferencia en la aplicación del método argentométrico en la determinación de cloruros.

⇒ El Método Estándar garantiza determinaciones de Demanda Química de Oxígeno sin interferencias por cloruro en concentraciones menores o próximas a 2000 mg/l.

2-. Una vez establecida la caracterización del efluente de la etapa de curtido, se concluye que:

⇒ Los niveles de contaminantes por unidad de piel procesada presentan valores típicos de tenerías que aplican tecnologías tradicionales.

⇒ El tratamiento primario del efluente de la etapa de curtido permite reducir en 50% los sólidos suspendidos y los sólidos sedimentables en su totalidad por simple decantación de 2 horas.

3-. Finalizadas las pruebas de remoción de cromo, se concluye:

⇒ La precipitación química como técnica aislada no permite reducir la concentración de cromo a los niveles establecidos en las regulaciones ambientales de Venezuela.

⇒ Un tiempo de sedimentación de 3 horas se considera adecuado para la precipitación química.

⇒ La aplicación de óxido de magnesio ó hidróxido de magnesio para precipitar cromo generan resultados similares.

⇒ La precipitación química aplicada a un efluente de la etapa de curtido permite remover más del 80% de los sólidos suspendidos y cerca del 60% de la Demanda Química de Oxígeno.

⇒ La aplicación de coagulantes en combinación con un álcali permite reducir los volúmenes de lodos en un 50% aproximadamente.

⇒ La aplicación adecuada del sistema propuesto permitiría obtener un efluente acorde a la normativa ambiental.

**CAPÍTULO VII**  
**RECOMENDACIONES**

En esta sección se exponen todos los aspectos a considerar para el tratamiento más efectivo del efluente de la etapa curtido de una tenería:

- ⇒ Se debe realizar un muestreo representativo del efluente de curtido que considere los parámetros estadísticos pertinentes, para así obtener una caracterización adecuada según las condiciones y niveles de procesamiento de pieles.
- ⇒ Evaluar la técnica de separación por membranas, en la remoción de cromo para el líquido residual con las características resultantes de la precipitación química.
- ⇒ Expuestas las ventajas que presenta el sulfato de aluminio como coagulante en la precipitación química, se recomienda evaluar las características esta técnica empleando polielectrolitos como ayudante de coagulación.
- ⇒ Evaluar las condiciones y requerimientos de un tratamiento previo, para la aplicación de satisfactoria de técnicas como intercambio iónico y separación con membranas a la recuperación de cromo de efluentes de la etapa de curtido.
- ⇒ Probar las técnicas estudiadas a escala piloto para establecer las condiciones de operación óptimas de acuerdo a los resultados obtenidos a escala de laboratorio.
- ⇒ Probar otras técnicas de remoción de cromo a escala de laboratorio, como adsorbentes ó bioadsorbentes.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADZET, J. **Química técnica de tenería**. 1965.

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), **Standard Methods for the examination of water and wastewater**, 19th Edition, Washington DC (1998).

ANNADURAI, G.; JUANG, R. y LEE, D. **Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels**. Water Science and Technology. Vol 47, 2002, pp185-190.

BANSAL, R.; DONNET, J.; STOECKLI, F. **Active Carbon**, Marcel Dekker. 1998.

BARICELLI, P.; BOLIVAR, C.; FUENTES, J.; LUJANO, E.; PARDEY, A. y ROMERO, C. **Desarrollo de un proceso para la remoción y recuperación de iones de Cr(III) en efluentes de tenerías**. XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiente. 2001.

CONTRERAS, E. y ORFAO, J. **Estudio de alternativas para el manejo de los residuos líquidos generados en la etapa de curtido de una curtiembre**. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2004, 167 pp.

CPTS – Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles. **Guía técnica de producción más limpia para curtiembres**. Programa de Cooperación Danesa al Sector de Medio Ambiente, Bolivia, 2003, pp 20-33.

DUDAMEL, W. **Alternativas de manejo, recuperación y reciclaje de cromo en el proceso de curtición de pieles.** Trabajo de grado. Caracas, 1999.

FERRAZ, A.; TAVARES, T. y TEIXEIRA, J. **Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*.** Chemical Engineering Journal. Vol 105, 2004, pp 11-20.

GACETA OFICIAL DE LA REPÚBLICA DE VENEZUELA N° 5035. **Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia.** Decreto N° 3219. Caracas, 1999.

KABDASLI, I.; TUNAY, O. y ORHON, D. **The treatability of chromium tannery wastes.** Wat. Sci. Tech. Vol 28, 1993, pp 97-105.

KENTISH, S. y STEVENS, G. **Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams.** Chemical Engineering Journal. Vol 84, 2001, pp 149-159.

KOCAOBA, S. y AKCIN, G. **Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2.** Talanta. Vol 57, 2002, pp 23-30.

IPPC – Integrated Pollution Prevention and Control. **Reference Document on Best Available Techniques for Tanning of Hides and Skins.** 2003

LOPÉZ, F.; BARICELLI, P.; LUJANO, E.; BOLIVAR, y PARDEY, A. **Recuperación de cromo presente en aguas de tenerías.** Escuela de Química, Facultad de ciencia, U.C.V., Caracas, 2001.



LUDVIK, J. **Chrome Balance in Leather Processing**. United Nations Industrial Development Organization (UNIDO), August, 2000, 15 pp.

LUJANO, R. y ACEVEDO, R. **Gel de sílice modificado como adsorbente de cromo (III) en licores provenientes de una empresa curtidora de cueros**. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Carabobo, Venezuela, 1999.

METCALF y EDDY. **INGENIERIA DE AGUAS RESIDUALES, Tratamiento, vertido y reutilización**. Tercera Edición, Vol I y II, España, 1995.

MILICH, P.; MÖLLER, F.; PÍRIZ, J.; VIVÓ, y TANCREDI, N. **The influence of preparation methods and surface properties of activated carbons on Cr (III) adsorptions from aqueous solutions**. Separation Science and Technology, Vol. 37, N° 6, 2002, pp 1453-1467.

MILLER, J y MILLER J. **Estadística y Quimiometría para Química Analítica**. Editorial Prentice Hall. Madrid, 2002.

MONTEIRO, M.; FRAGA, I.; YALLOUZ, A. y OLIVEIRA, N. **Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods**. Talanta. Vol 58, 2002, pp 629-633.

PANSWAD, T. y O. CHAVAIPARIT. **A bench scale study on chromium recovery from tanning waste water**. Water Science and Technology. Vol 31. N° 9. 1995, pp 73-81.

PARKS, J.; McNEILL, L.; FREY, M.; EATON, D.; HAGHANI, A.; RAMIREZ, L. y EDWARDS, M. **Determination of total chromium in environmental water samples**. Water Research Vol. 38, 2004, pp 2827-2838.

PATTERSON, J. y MINEAR, R. **Physical-Chemical Methods of heavy metals removal**. IIEQ Document, State of Illinois, 1980.

PERRY, J. **Manual del Ingeniero Químico**. Editorial Mc-Graw Hill. 6<sup>ta</sup> edición. México, 1996.

PETERS, D.; HAYES, J. y HIEFTJE, G. **Chemical Separations and Measurements**. 3<sup>ra</sup> Edición, W.B. Saunder Company, USA, 1974.

PETRUZZELLI, D., TIRAVANTI, G. SANTORI, M. y PASSINO, R. **Chromium removal and recovery from tannery wastes: laboratory investigation and field experience on a 10 m<sup>3</sup>/d demonstration plant**. Water Science & Technology, Vol. 30, N° 3, 1994, pp. 225-233.

PETTINE, M. y CAPRI, S. **Digestion treatments and risk of Cr(III) – Cr(IV) interconversions during Cr(IV) determination in soils and sediments – a review**. Analytica Chimica Acta. Vol. 540, 2005, pp 231-238.

RAGHAVA RAO, J.; CHANDRABABU, N.; MURALIDHARAN, C.; BALANCHADRAN, U. y RAMASAMI, T.; **Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing**. Journal Cleaner Production, Vol. 11, 2003, pp 591-599.

ROMERO, J. **Tratamiento de Aguas Residuales**. Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería, 2001, pp 42.

SCHOLZ, W. y LUCAS, M. **Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and reuse of tanning chemicals.** Water Research. Vol 37, 2003, pp 1859-1867.

SHAALAN, H.; SOROUR, M. y TEWFIK, S. **Simulation and optimization of a membrane system for chromium recovery from tanning wastes.** Desalination. Vol 141, 2001, pp 315-324.

SIMONET, R. **La técnica de las membranas en el tratamiento de residuos.** Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela, 1986.

SONG, Z.; WILLIAMS, C. y EDYVEAN, R. **Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation.** Desalination. Vol 164, 2004, pp 249-259.

SREERAM, K. y RAMASAMI, T. **Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium.** Resources Conservation & Recycling. Vol. 38, 2003, pp 185-212.

SUMATHI, K.; MAHIMAIRAJA, S. y NAIDU, R. **Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent.** Bioresource Technology. Vol 96, 2005, pp 309-316.

SUNDAR, V.; RAGHAVA RAO, J. y MURALIDHARAN, C. **Cleaner chrome tanning - emerging options.** Journal of cleaner production, Vol. 10, 2002, pp 69-74.

TALEB AHMED, M.; TAHA, S.; CHAABANE, T.; CABON, J.; MAACHI, R. y DORANGE, G. **Treatment of the tannery effluents from a plant near Algiers by nanofiltration (NF): experimental results and modeling.** Desalination. Vol 165, 2004, pp 155-160.

THOMAS, M. y THEIS, T. **Effect of selected ions on the removal of chrome (III) hydroxide.** Journal WPCF, 1976.

THONGCHAI, R.; KABDASLI, I.; TUNAY, O. y ORHON, D. **The Treatability of chromium Tannery Waste.** Water Science and Technology. Vol 28, 1995, pp 97-105.

UNIDO – United Nations Industrial Development Organization. **Tanneries & Environment. A Technical Guide.** 1991.

# ANEXOS

## Anexo I. Dimensionamiento de equipos para el sistema de recuperación de cromo.

### Condiciones de diseño (efluente tenería El Puma)

Capacidad máxima instalada para procesamiento pieles: 1200 pieles

Masa líquido residual generado para el procesamiento de una cantidad de pieles equivalente a la capacidad máxima:

$$M_{\text{líquido residual}} = 1200 \text{ pieles} * 35 \text{ Kg/piel} * 1,5 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O/ton piel} * (1/1000)$$

$$M_{\text{líquido residual}} = 63 \text{ m}^3$$

#### ❑ Decantador primario (TK-101)

##### Datos de diseño:

Carga superficial de diseño (Cs):  $30 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$

Tiempo de retención (tr): 2 horas

Relación Largo-Ancho (R): 3

Volumen del decantador primario (TK-101), considerando un 15% de sobre diseño:

$$V_{\text{TK-101}} = 70 \text{ m}^3$$

Área superficial del decantador ( $A_{\text{S}_{\text{TK-101}}}$ ), se calcula como sigue:

$$A_{\text{S}_{\text{TK-101}}} = \frac{V_{\text{TK-101}}}{Cs * tr} = \frac{70 \text{ m}^3 * 24}{30 \text{ m}^3 / \text{m}^2.\text{d} * 2} = 28 \text{ m}^2$$

Cálculo del ancho del decantador ( $a_{\text{TK-01}}$ ):

$$a_{\text{TK-101}} = \sqrt[3]{\frac{A_s}{R}} = \sqrt[3]{\frac{28 \text{ m}^2}{3}} = 2,1 \text{ m}$$

Largo del decantador ( $L_{TK-101}$ ): 6,3m

Profundidad del sedimentador ( $P_{TK-101}$ ):

$$P_{TK-101} = \frac{V_{TK-101}}{As} = 2,5 \text{ m}$$

Área lateral del sedimentador ( $Al_{TK-101}$ ):

$$Al_{TK-101} = \frac{P_{TK-101}}{a_{TK-101}} = 1,2 \text{ m}^2$$

#### ❑ Mezclador (M-101)

Datos de diseño:

Potencia por unidad de volumen: 1 Hp/1000 gal

Relación Altura-Diámetro (R): 2

Agitador: Turbina de aspas inclinadas 45°

Relación Diámetro del tanque-Diámetro impulsor (Dt/d): 0,4

Cálculos:

Considerando el volumen ( $V_{t_{M-101}}$ ) de 1 m<sup>3</sup> para el mezclador, se tiene:

Potencia suministrada (P):

$$P = \frac{1\text{Hp}/1000\text{gal} * 1\text{m}^3}{3.785} = 0,26\text{Hp}$$

Diámetro del mezclador (M-101):

$$Dt_{M-101} = \sqrt[3]{\frac{4 * V_{t_{M-101}}}{\pi * R}} = \sqrt[3]{\frac{4 * 1\text{m}^3}{\pi * 2}} = 0,86\text{m}$$

Altura del mezclador ( $h_{M-101}$ ):

$$h_{M-101} = \frac{\pi}{4} * D^2 = \frac{\pi}{4} * (0,86m)^2 = 1,7m$$

Diámetro del impulsor (d):

$$d = \frac{Dt}{(Dt/d)} = \frac{0,86}{0,4} = 0,3m$$

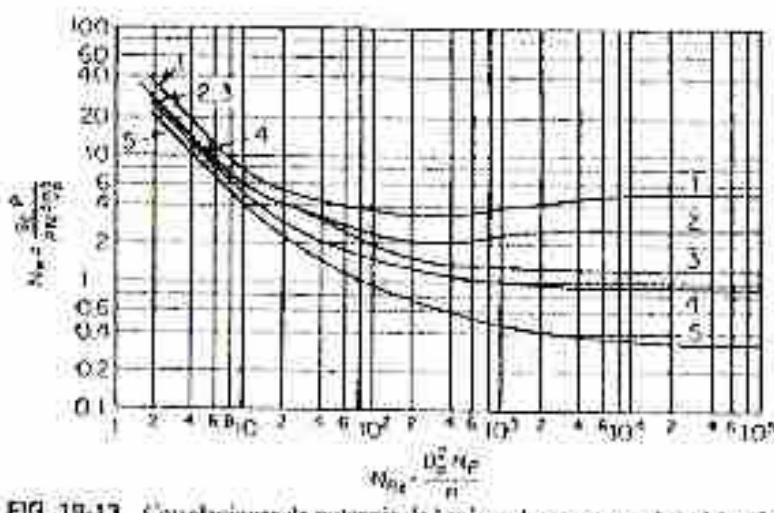
Determinación de la velocidad de agitación (N):

Número de Reynolds ( $N_{Re}$ ):

$$N_{Re} = \frac{d^2 * N * \rho l}{\mu l} = \frac{0,3^2 * N * 1034}{1,2 * 10^{-3}} = 77550 * N$$

Número de potencia ( $N_p$ ):

$$N_{Re} = \frac{g_c * P}{\rho * N^3 * d^5} = \frac{1_c * 0,26 * 745,7}{1034 * N^3 * 0,3^5} = \frac{77,16}{N^3}$$



Fuente: Perry, 1996

Figura Nº 13. Correlaciones de potencia de impulsores.



Realizado un proceso iterativo con las dos ecuaciones anteriores y la curva de correlaciones de potencia de los impulsores (ver figura N° 13), se tiene que la velocidad de agitación adecuada para proporcionar la potencia calculada al fluido es:

$$N = 3,8 \text{ revoluciones por segundo}$$

$$N = 230 \text{ rpm}$$

#### ❑ Sedimentador (TK-103)

##### Datos de diseño:

Carga superficial de diseño ( $C_s$ ):  $40 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$

Tiempo de retención ( $tr$ ): 3 horas

Relación Largo-Ancho ( $R$ ): 3

##### Cálculos:

Estableciendo el volumen del sedimentador en  $7 \text{ m}^3$ , necesarios para el tratamiento del líquido residual proveniente del procesamiento de 200 cueros semanales.

Área superficial del sedimentador ( $A_{S_{TK-103}}$ ), se calcula como sigue:

$$A_{S_{TK-103}} = \frac{V_{TK-103}}{C_s * tr} = \frac{7 \text{ m}^3 * 24}{40 \text{ m}^3 / \text{m}^2.\text{d} * 3} = 1,4 \text{ m}^2$$

De acuerdo, a los valores obtenidos a escala de laboratorio, el volumen de lodos representa aproximadamente el 30% del volumen total, de aquí:

Volumen de la zona cónica:  $2 \text{ m}^3$

Volumen de la zona clara:  $5 \text{ m}^3$

Por tanto la altura de la zona clara es:

$$h_{TK-103} = \frac{5 \text{ m}^3}{1,4 \text{ m}^2} = 3,6 \text{ m}$$

**Anexo II.** Cálculo de la Demanda Química de Oxígeno para la muestra de glucosa anhidra.

$$DQO_{C_6H_{12}O_6} (mg_{O_2} / l) = \frac{6 * M_{O_2}}{M_{C_6H_{12}O_6}} * m_{C_6H_{12}O_6} * 1000$$

Donde:

$M_{O_2}$  (peso molecular del oxígeno): 15,99

$M_{C_6H_{12}O_6}$  (peso molecular de la glucosa anhidra): 179,9

$M_{C_6H_{12}O_6}$  (masa de glucosa): 0,472 g

$$DQO_{C_6H_{12}O_6} (mg_{O_2} / l) = \frac{6 * 31,98}{179,9} * 0,472 * 1000 = 503$$

**Anexo III.** Estimación de errores de los métodos analíticos.

Se mostrará un cálculo tipo para uno de los ensayos de DQO:

Errores de los instrumentos de medida empleados:

- Pipeta 25 ml, tipo A: 0,03 ml (volumen de muestra para analizar)
- Pipeta 10 ml, tipo A: 0,02 ml (volumen de dicromato de potasio necesario para valorar el sulfato de amonio ferroso)
- Bureta 25 ml, tipo A: 0,05 ml (titulación que implica la técnica)

El error se estima de la manera siguiente:

$$\Delta DQO = Valor_{DQO} * \left[ \frac{\Delta_{pipeta\ 25\ ml}}{muestra\ (ml)} + \frac{\Delta_{pipeta\ 25\ ml}}{Vol\ dicromato\ (ml)} + \frac{\Delta_{bureta\ 25\ ml}}{valoración\ SAF\ (ml)} + \frac{\Delta_{bureta\ 25\ ml}}{valoración\ blanco\ (ml)} + \frac{\Delta_{bureta\ 25\ ml}}{valoración\ muestra\ (ml)} \right]$$

Para la muestra 1 de la tenería El Puma, se tiene

$$DQO = 13140 * \left[ \frac{0,03\ ml}{25\ ml} + \frac{0,03\ ml}{25\ ml} + \frac{0,05\ ml}{10,5\ ml} + \frac{0,05\ ml}{28,5\ ml} + \frac{0,05\ ml}{21,65\ ml} \right] = 158$$

DQO (muestra El Puma): 13140 ± 158 mg/l