

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

Recuperación de cromo (III) de efluentes de curtido para control ambiental y optimización del proceso productivo

Tesis para optar el Título de Licenciado en Química que presenta la Bachiller:

Ana Cristina Rey de Castro Rosas

Asesora: Dra. Nadia Gamboa

Lima, Agosto del 2013

RESUMEN

El proceso de curtiembre da origen a grandes volúmenes de efluentes con una diversa carga contaminante. El agente curtiente utilizado es el $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, el cual produce altas concentraciones de cromo (III) en los efluentes. Puesto que las pieles sólo logran absorber un 60 – 70% de cromo, el 30% - 40% restante es perdido y, al ser eliminado con los efluentes, da lugar a un grave problema ambiental.

En un intento por contrarrestar dicha contaminación y optimizar el proceso productivo de la empresa Industria Peletera Peruana S.A. se investigó la factibilidad de implementar un proceso de recuperación de cromo mediante su precipitación con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De esta forma se produjo $\text{Cr}(\text{OH})_3$, el cual fue disuelto con H_2SO_4 para producir nuevos baños de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, los cuales ya podrían ser reinsertados al proceso productivo.

En la presente investigación se variaron diferentes parámetros dentro de la precipitación para determinar cuál sería un mejor agente precipitante y qué condiciones dan un precipitado más fácil de manejar. Asimismo, se realizaron balances de masa para determinar la eficiencia del proceso de recuperación.

Se encontró que puede utilizarse tanto NaOH como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agentes precipitantes, donde cada uno tiene diferentes ventajas. Las recuperaciones tuvieron porcentajes de recuperación sumamente altos, de 95,6 – 98,8% cuando se utilizaron agentes precipitantes de grado de laboratorio, y de 81,9 – 84,4% con agentes precipitantes de grado industrial. Asimismo, las aguas madres producidas en el proceso (efluentes clarificados) cumplieron con el LMP (Límite Máximo Permisible) de cromo total establecido por el Ministerio de la Producción del Perú.

FACULTAD DE
CIENCIAS E
INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUIMICA

TÍTULO : Recuperación de cromo (III) de efluentes de curtido para control ambiental y optimización del proceso productivo

ÁREA : Química Ambiental

ASESORA : Dra. Nadia Gamboa Fuentes

ALUMNO : Ana Cristina Rey de Castro Rosas

CÓDIGO : 2005.0517.412

FECHA : 11 de diciembre de 2012

NUMERO : 188



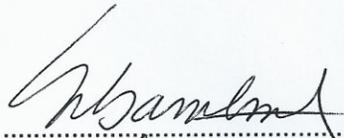
DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

La industria curtiembre utiliza agentes de curtido en base a sales de cromo (III) para transformar las pieles de animales en cueros. El proceso suele tener una eficiencia de absorción de c.a. 60 – 70% con 30 – 40% de descarga en los ríos sin un adecuado tratamiento previo. El Cr (III) se distribuye por las aguas superficiales y los suelos e ingresa a la cadena trófica en su forma de Cr (VI), potencial cancerígeno, llega hasta los seres humanos pudiendo ocasionar daños hepáticos y renales severos e incrementando el riesgo de enfermedades mutagénicas.

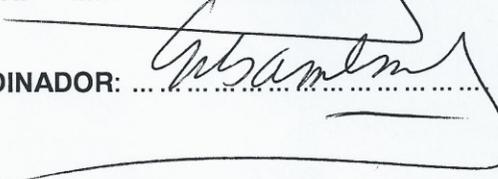
Esta tesis se propone trabajar con una empresa de curtiembre local, de tamaño mediano, donde diariamente se curten cueros de bovino y ovino. En la operación se utilizan altas cantidades de agua y se producen asimismo grandes volúmenes de efluentes y residuos. La empresa sigue los estándares del Ministerio de la Producción y efectúa los monitoreos anuales de ley. El empresario se muestra interesado en tratar sus residuos de curtido para recuperar el insumo de cromo con lo que no sólo velará por el medio ambiente, sino que podrá también disminuir sus costos. El presente proyecto tiene como objetivo general recuperar el cromo empleado en esta industria local y adecuarlo para la reinserción en el proceso industrial sin amenazar la calidad del producto final respetando el ahorro de agua, energía y recursos económicos.

Maximo: 100 paginas

FIRMA DEL ASESOR:



FIRMA DEL COORDINADOR:




AGRADECIMIENTOS

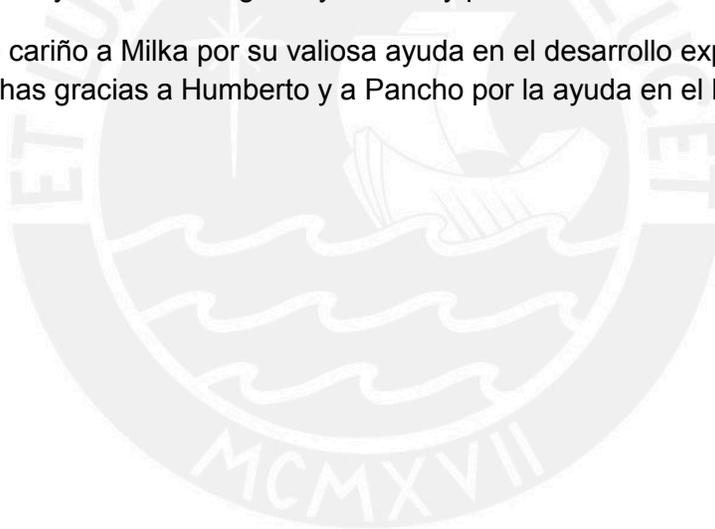
En primer lugar a mi familia por todo su apoyo y amor, dándome modelos de perseverancia y trabajo duro para alcanzar mis metas. A mi mamá, mi abuelita y mi tía porque siempre estuvieron ahí con todo su apoyo. A mis abuelos Freddy y Fidel por alentarme a seguir la carrera de Química y por creer en mí. A mis amigas por siempre ser una inspiración para seguir adelante.

A la Dra. Nadia Gamboa con muchísimo cariño por todo su apoyo, dedicación y enseñanzas, no solo en este trabajo de investigación sino también durante la carrera.

Al empresario Cesar Ismodes quien nos dio acceso a su planta de curtiembre para poder realizar el presente trabajo de investigación. Gracias por toda su ayuda y caballerosidad.

A los profesores de la carrera de Química que nos dieron lo mejor de ellos. A los Profesores Ortega y Korswagen por toda su enseñanza en química inorgánica, por su gran amabilidad y trato tan amigable y cordial, y por ser modelos de trabajo duro.

Con muchísimo cariño a Milka por su valiosa ayuda en el desarrollo experimental de mi tesis. Muchas gracias a Humberto y a Pancho por la ayuda en el laboratorio.



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1. 1 Las empresas de curtiembre en Perú.....	1
1. 2 El proceso de curtiembre	2
1. 3 La función de cromo (III) en el proceso de curtido.....	8
1. 4 Contaminación por la industria de curtiembre	11
1. 5 La acción y los efectos de la intoxicación por cromo	12
1. 6 La recuperación de cromo de efluentes de curtido	14
1. 7 Objetivos.....	18
1.7. 1 Objetivo general	18
1.7. 2 Objetivos específicos.....	18
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
2. 1 Reactivos utilizados	19
2. 2 Instrumentos y equipos	20
2. 3 Toma de muestras	20
2. 4 Almacenamiento y preservación de las muestras.....	23
2. 5 Selección de la metodología de análisis de cromo	24
2.5. 1 Espectroscopía de absorción atómica a la llama	24
2.5. 2 Espectrofotometría UV-VIS.....	25
2. 6 Determinación de cromo total en los baños de curtido y en el agua de las canaletas	26
2. 7 Determinación de Cr(VI) en los baños de curtido y en el agua de las canaletas	27
2. 8 Determinación del contenido de cromo en la sal de curtido tomada de la fábrica....	28
2. 9 Recuperación de cromo bajo condiciones ideales de laboratorio	29
2. 10 Determinación de cromo en muestras de aguas madres y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (cromo recuperado)	30
2. 11 Recuperación de cromo mediante el uso de una muestra real y agente precipitante de grado de laboratorio.....	31
2. 12 Recuperación de cromo mediante el uso de los baños de curtido de la fábrica y agentes precipitantes de grado industrial.....	33
2. 13 Análisis de la eficiencia de curtido con las soluciones de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ producidas	33
2.13. 1 Curtido con el cromo recuperado bajo condiciones de laboratorio	33
2.13. 2 Curtido con el cromo recuperado con reactivos de grado industrial	35

2.13. 3 Prueba de encogimiento del cuero	36
2. 14 Determinación de carbono orgánico e inorgánico.....	37
2. 15 Determinación de la composición del precipitado blanco	39
2. 16 Parámetros que afectan la velocidad de sedimentación del precipitado.....	39
2.16. 1 Efecto del diferente tipo de agente precipitante: NaOH vs Ca(OH) ₂	39
2.16. 2 Efecto de la concentración de cromo	40
2.16. 3 Efecto de la temperatura.....	40
2.16. 4 Uso de diferentes agentes floculantes	41
3. RESULTADOS.....	42
3. 1 Concentración de cromo en el baño de curtido	42
3. 2 Concentración de cromo en agua de las canaletas	45
3. 3 Contenido de cromo en las sales de curtido utilizadas en la fábrica	45
3. 4 Balances de masa de las recuperaciones de cromo	46
3. 5 Análisis de la eficiencia de curtido con las soluciones de Cr ₂ (SO ₄) ₃ producidas	49
3. 6 Determinación de carbono orgánico e inorgánico.....	51
3. 7 Determinación de la composición del precipitado blanco	52
3. 8 Parámetros que afectan la velocidad de sedimentación del precipitado.....	53
3.8. 1 Efecto de diferente tipo de agente precipitante: NaOH vs Ca(OH) ₂	53
3.8. 2 Efecto de la concentración de cromo	54
3.8. 3 Efecto de la temperatura.....	55
3.8. 4 Uso de diferentes agentes floculantes	56
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	57
4. 1 Análisis de cromo total en las muestras de baños de curtido	57
4. 2 Análisis de cromo (VI)	60
4. 3 Análisis de cromo en el agua de las canaletas (efluentes globales de la fábrica) ...	62
4. 4 Proceso de recuperación de cromo por precipitación.....	64
4.4. 1 Precio y facilidad de obtención de los agentes precipitantes	66
4.4. 2 Facilidad para disolver el agente precipitante	67
4.4. 3 Facilidad de separación del Cr(OH) ₃	68
4.4. 4 Parámetros que afectan la sedimentación del precipitado	69
4.4.4. 1 Efecto del tipo de agente precipitante	69
4.4.4. 2 Efecto de la concentración de cromo y de la temperatura	70
4.4.4. 3 Envejecimiento de compuestos de cromo	73
4.4. 5 Uso de agentes coagulantes	77

4.4. 6 Cantidad de precipitado blanco que se genera en el proceso	78
4.4. 7 Concentración de cromo en las aguas madres	79
4. 5 Calidad del $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente curtiente	80
4. 6 – Reciclaje de los baños de curtido	81
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	84
5. 1 Conclusiones	84
5. 2 Recomendaciones	86

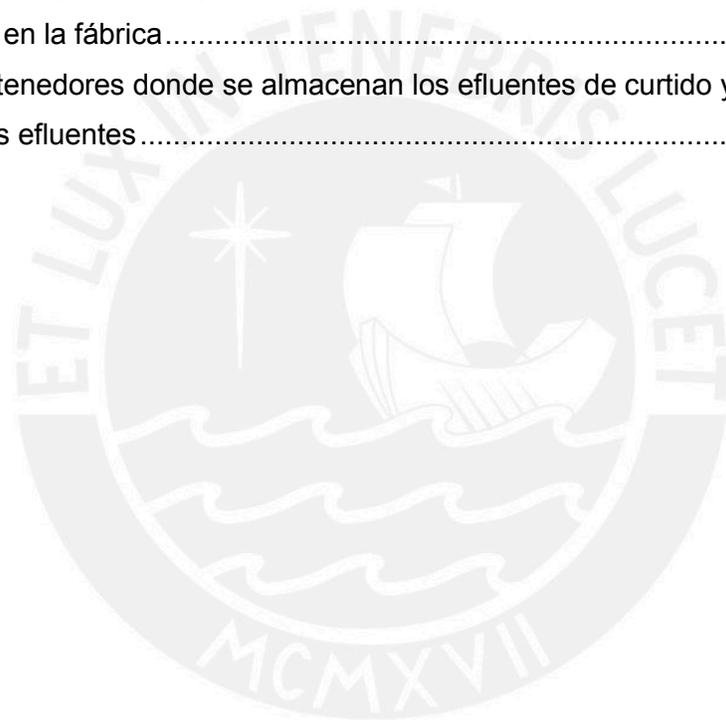


ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estructuras de los ácidos aspártico y glutámico, donde se resaltan las cadenas laterales que contienen un grupo carboxílico	8
Figura 2 – Interacción del cromo (III) en la formación de entrecruzamientos de cadenas de colágeno	9
Figura 3 – Formas de entrecruzamiento del cromo con el colágeno.	9
Figura 4 – Secuencia de pH necesaria para el curtido	11
Figura 5 – Diagrama del proceso químico para la recuperación de cromo de los efluentes de curtido.....	17
Figura 6 – Distribución de los botales y las canaletas en la fábrica. Botal rotatorio de donde se toman las muestras de baños de curtido. Canaleta que recoge los efluentes generales de la fábrica y los lleva a la poza de sedimentación	21
Figura 7 - Piel en piquel obtenida de la fábrica	23
Figura 8 – Muestra de baños agotados de curtido, con restos sumamente pequeños de piel en el fondo. Residuos de fibras y particulados de piel obtenidos al filtrar las muestras.....	24
Figura 9 – $\text{Cr}(\text{OH})_3$ filtrado y aguas madres obtenidas después de filtrar.....	29
Figura 10 – Aspecto de las soluciones de cromo recuperado a partir de una solución de laboratorio con $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. En la recuperación con NaOH se forma muy poco precipitado blanco, mientras que en la recuperación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se produce una gran cantidad de precipitado blanco.....	30
Figura 11 – Aspecto del baño de curtido utilizado en la recuperación de cromo y del precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtenido	31
Figura 12 – Aguas madres verdosas obtenidas después de la primera filtración y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ húmedo.....	32
Figura 13 – Solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ obtenida, con el precipitado blanco en el fondo. Precipitado blanco lavado y seco.....	32
Figura 14 – Pieles de ovino piqueladas utilizadas durante el curtido y pieles ya curtidas...	34
Figura 15 – Cueros producidos durante el curtido con el cromo recuperado a partir de los reactivos de grado industrial	36
Figura 16 – Mufla donde se realizó el análisis de pérdida de masa por ignición. Crisol con muestra.....	38

Figura 17 – Tubos de centrifuga con 40 mL de suspensión de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, habiéndose utilizado NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agentes precipitantes.	40
Figura 18 – Baño de agua en donde se calentaron los tubos de centrifuga para estudiar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de compactación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$	41
Figura 19 – Suspensión coloidal recién agitada de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, con diferentes coagulantes. .	41
Figura 20 – Curva de calibración de cromo total, leída a $\lambda = 357,9 \text{ nm}$	42
Figura 21 – Gráfica obtenida con el método de adición estándar en S4 M001, para la determinación de cromo VI ($\lambda = 540\text{nm}$)	43
Figura 22 – Espectros UV del complejo DFC- $\text{Cr}(\text{VI})$ y de una muestra de baños de curtido con cromo (III).....	44
Figura 23 – Secuencia de trabajo utilizada en los balances de masa de las recuperaciones de cromo	47
Figura 24 – Agua donde se realizó la prueba de encogimiento, y cuero antes y después de la prueba de encogimiento.....	50
Figura 25 – Cueros curtidos en el laboratorio con diferentes soluciones de cromo	50
Figura 26 – espectro del análisis de fluorescencia de rayos X sobre la muestra de precipitado blanco.....	52
Figura 27 – Sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ con diferentes coagulantes.	56
Figura 28 – Concentración de cromo en las muestras de baños de curtido	59
Figura 29 – Curva de calibración y resultados de método de adición estándar para medir cromo(VI).....	60
Figura 30 – Concentración de cromo (VI) en las muestras de la serie S4	62
Figura 31 – Pozas de sedimentación donde se recogen los efluentes de la empresa industrial antes de ser vertidos al alcantarillado	64
Figura 32 – Porcentaje de recuperación de cromo según el uso de diferentes agentes precipitantes y diferentes muestras.....	65
Figura 33 – Progreso de sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitado con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$	69
Figura 34 – Perfil de compactación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitado a partir de soluciones con diferente concentración de cromo	71
Figura 35 – Porcentaje de compactación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ después de 2 horas versus concentración inicial de la solución de cromo	72
Figura 36 – Progreso de sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitado con soda cáustica, calentado a diferentes temperaturas por 1 hora.....	73

Figura 37 - Distribución de especies de cromo (III) a diferentes pHs del medio acuoso. Equilibrio formado a partir de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.	74
Figura 38 – Especies poliméricas caracterizadas, formadas durante el envejecimiento de las soluciones de cromo (III).	75
Figura 39 – Efecto de la adición de H_2SO_4 10M a precipitados de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que fueron previamente calentados a diferentes temperaturas.	76
Figura 40 – Dímero de cromo con anión sulfato puente.	77
Figura 41 – Concentración de cromo en las aguas madres producidas después de las recuperaciones de cromo.	80
Figura 42 – Porcentaje de encogimiento de los cueros producidos en el laboratorio y de un cuero curtido en la fábrica.	81
Figura 43 – Contenedores donde se almacenan los efluentes de curtido y malla usada para filtrar dichos efluentes.	82



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 - Proceso para la fabricación del cuero en Industria Peletera Peruana S.A.....	4
Tabla 2– Comparación entre el cromo y los taninos como agentes curtientes.	7
Tabla 3 – Límites máximos permisibles de parámetros contaminantes de la industria curtiembre, según el Decreto Supremo N° 003 – 2002 – PRODUCE.....	12
Tabla 4 - Toxicidad de cromo (III) y cromo (VI) en algunas especies de agua dulce.....	13
Tabla 5 – Métodos de recuperación de cromo de los efluentes de curtido	15
Tabla 6 – Reactivos utilizados	19
Tabla 7 – Identificación de las muestras de baños de curtido	20
Tabla 8 – Características de las muestras de efluentes de curtido.....	22
Tabla 9 – Parámetros del método de FAAS para la determinación de cromo total.....	24
Tabla 10 – Parámetros del método de UV-VIS para la determinación de cromo (VI)	25
Tabla 11 – Métodos para la determinación de las especies de cromo.	26
Tabla 12– Concentraciones de cromo en las diluciones de una muestra	27
Tabla 13 – Factores de dilución para analizar las soluciones de recuperación de cromo bajo condiciones de laboratorio	31
Tabla 14 – Descripción del proceso de curtido de pieles a nivel de laboratorio.....	34
Tabla 15 – Parámetros iniciales del curtido a nivel de laboratorio, a partir del cromo recuperado con reactivos de grado industrial.....	35
Tabla 16 – Parámetros utilizados durante el curtido de los cueros según la prueba de encogimiento	37
Tabla 17 – Concentración de cromo total en muestras de baños de curtido, en ppm	42
Tabla 18 – Concentraciones de cromo (VI) y cromo total en las muestras de baños de curtido, serie S4.....	44
Tabla 19 – cromo total y cromo (VI) en la muestra de efluentes tomada de las canaletas	45
Tabla 20 – Balance de masa de la recuperación de cromo bajo condiciones ideales de laboratorio.....	47
Tabla 21 – Balance de masa de la recuperación de cromo con la muestra S1 M003 y NaOH como agente precipitante	48
Tabla 22 - Balance de masa de la recuperación de cromo con la muestra S4 M003 y agentes precipitantes de grado industrial.....	48
Tabla 23 - Balance de masa de la recuperación de cromo con la muestra S1 M003 y soda como agente precipitante.....	49

Tabla 24 – Concentración de cromo de los baños de curtido durante el curtido de pieles en el laboratorio	49
Tabla 25 – Resultados de la prueba de encogimiento de cuero	51
Tabla 26 – Resultados de la determinación de materia orgánica e inorgánica	51
Tabla 27 – Comparación de la sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ al usarse NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agentes precipitantes	53
Tabla 28 – Sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ producido a partir de soluciones con concentraciones iniciales de cromo de 1000 a 8000 ppm	54
Tabla 29 – Porcentaje de sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ producido a partir de soluciones con concentraciones iniciales de cromo de 1000 a 8000 ppm	54
Tabla 30 – Efecto de la temperatura en la sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$	55
Tabla 31 – Resultados de la sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mediante el uso de diferentes agentes floculantes	56
Tabla 32 – Comparación de la concentración de especies de cromo en los efluentes globales con los LMP	63
Tabla 33 – Comparación de precios de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en diferentes presentaciones y grados de pureza	67

ABREVIATURAS

ADN	Ácido desoxiribonucleico
APHA	Asociación Americana de Salud Pública
AWWA	Asociación Americana de Obras Hidráulicas
cc	Concentrado
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DFC	1,5-difenilcarbazida
DQO	Demanda química de oxígeno
EPA	Agencia de Protección del Ambiente de Estados Unidos de Norte América
eV	Electronvoltio
f	Factor de dilución
FAAS	Espectroscopía de absorción atómica a la llama
h	Horas
HDPE	Polietileno de alta densidad
IBTEN	Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear
kV	Kilovoltio
LC50	Concentración letal al 50%
LMP	Límites máximos permisibles
mA	Miliamperio
min	Minutos
MITINCI	Ministerio de Industria, Turismo, Integración y Negociaciones Comerciales Internacionales
NIOSH	Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos de Norte América
OSHA	Administración de Seguridad y Salud Ocupacional del Departamento de Trabajo de Estados Unidos de Norte América
P.A.	Para análisis
p/p	Peso/peso
p/v	Peso/volumen
SDD	Detector por deriva de Silicio
UV-VIS	Espectrofotometría ultravioleta-visible
WEF	Federación Ambiental del Agua

1. INTRODUCCIÓN

Desde que el ser humano ha poblado la Tierra, la ha transformado para adecuarla y explotarla según sus necesidades. Las actividades económicas e industriales, claves para el desarrollo de las naciones, han operado por años sin control ni conciencia ambiental. A medida que la población mundial se expande, las demandas de comida, bienes de consumo y energía son cada vez mayores. Sin embargo, las precauciones ambientales todavía no logran que las actividades humanas coexistan en armonía con el ambiente.

El conocimiento científico ha alertado a la población sobre el daño que sufre el ambiente, y hay ahora un entendimiento general sobre la importancia de limitar y revertir los estragos causados. En tal problemática, la química resulta ser una herramienta fundamental pues no sólo explica los efectos de la contaminación por diversas sustancias, sino que provee de rutas y mecanismos para remediar los daños.

A nivel nacional existen industrias que emiten efluentes contaminantes a los ríos y mares, poniendo en peligro a los animales, plantas y personas que dependen de ellos. Una de las industrias importantes y con mayor carga contaminante es la curtiembre, cuyos efluentes contienen residuos de cromo usado como agente de curtición. En un esfuerzo por contribuir a contrarrestar esta contaminación, se implementará un método de recuperación de cromo sobre los efluentes de una empresa de curtiembre local. De esta forma, la empresa se verá beneficiada pues el cromo podrá ser reinsertado en el proceso de tratamiento de las pieles, presentando una ventaja de ahorro en insumos y, al mismo tiempo, se evitará que esta carga de metal tóxico llegue a las aguas naturales.

1. 1 Las empresas de curtiembre en Perú

La industria de la curtiembre es una actividad que data de hace cientos de años, donde el proceso se ha ido refinando con el tiempo. Las estadísticas hasta el 2006 indican que los principales países productores de cuero fueron China, Italia e India, produciendo un total anual de 613,07, 199,45 y 161,52 millones de metros cuadrados de cuero respectivamente. Asimismo, Brasil y Argentina lograron ubicarse entre los 10 países con mayor producción. La producción mundial se centra mayoritariamente en

cueros bovinos (65% de la producción mundial) y, como minorías, los cueros de oveja, cabra y cerdo (15, 9 y 11% respectivamente).¹

Las empresas dedicadas a la industria curtiembre en Perú, tanto formales como informales, operan principalmente en las ciudades de Trujillo, Arequipa y Lima. El Reporte Técnico para la Industria de Curtiembres en el Perú (MITINCI, abril 1999)² indicó que aproximadamente solo el 50% del cuero producido a nivel nacional proviene de empresas formales. Por la gran falta de documentación causada tanto por las empresas formales como las informales, es muy difícil estimar la producción anual nacional. Al menos se sabe que el sector curtiembre ha registrado crecimientos en su producción, ejemplificado por un crecimiento de 12,4% en el primer trimestre del 2011.³ En Arequipa y Trujillo se cuenta con parques industriales donde se agrupan empresas, entre ellas las del sector curtiembre. Contar con dichas instalaciones es una ventaja pues permite a las empresas unir esfuerzos en el tratamiento de efluentes. El Reporte Técnico del MITINCI recomendó que estos parques instalen plantas de tratamiento de aguas residuales comunes y plantas de reciclaje de cromo; sin embargo, hasta la fecha no se ha encontrado información que certifique si dichas medidas han sido tomadas ni que evalúe los resultados obtenidos. Por mientras, tanto en Lima como en las dos regiones mencionadas, todavía proliferan las empresas informales que operan en diversas localidades vertiendo sus efluentes sin un debido tratamiento previo, elevando así los niveles de contaminación de los ríos.

1. 2 El proceso de curtiembre

El proceso de curtiembre tiene como finalidad transformar la piel de un animal en un producto imputrescible y con mejores propiedades. Para esto, la piel pasa por una serie de etapas que la acondicionan y transforman hasta obtener el producto final. Existe un procedimiento general para el proceso que las curtidurías suelen modificar, ya sea alterando la secuencia de etapas a seguir o utilizando diferentes reactivos, para poder diferenciar su producto. Este hecho es muy importante pues, si la diferenciación es efectiva y produce un cuero de alta calidad y buenas propiedades, la curtiduría será más competitiva frente a las demás. Pero, al no existir un proceso estandarizado, no se puede generalizar las propiedades de los efluentes y habrá gran variabilidad en la matriz del efluente de cada empresa de curtido.

El proceso general consta de cuatro etapas principales: ribera; curtido; recurtido, teñido y engrase; y, secado y acabado. El trabajo de esta tesis se ha desarrollado con los efluentes de la planta de curtiembre de la empresa Industria Peletera Peruana S.A. Esta planta solo trabaja las dos primeras etapas, como se ve en la Tabla 1.

Se inicia con la etapa de **remojo**, en donde se reciben las pieles para ser limpiadas y preparadas para las siguientes etapas. Las pieles provenientes de mataderos suelen llegar con restos de sangre, tierra y estiércol y es necesario darles una limpieza exhaustiva. Se puede utilizar la piel de diversos animales, aunque las más comunes para esta empresa suelen ser las de ovino y pecarí. Las pieles suelen recibirse frescas o pueden haber sido tratadas con sal común (NaCl) para secarlas y evitar su descomposición, dependiendo del proveedor y del tiempo que toma transportarla hasta la curtiduría.



Tabla 1 - Proceso para la fabricación del cuero en Industria Peletera Peruana S.A.⁴

Etapa		Proceso	Entradas y operaciones	Parámetros de operación	Descripción
Ribera	1	Remojo	Desengrasante Humectante Bactericida	1 h	Prepara las pieles, las humecta y elimina los sólidos y desechos de la piel, así como el NaCl, si lo tuviera.
		Lavado profundo		2 h	Limpia los poros de manera más profunda que el remojo.
	2	Pelambre	Na ₂ S Ca(OH) ₂	pH 7 → 12 3h	Ayuda a desintegrar y sacar el pelo.
			Reposar	12 h	Rodar 10 minutos, cada 2 horas.
			Lavado profundo de las pieles	1-3 h	
	3	Lavado	Agua	1 h	Elimina el exceso de reactivos utilizados previamente.
	4	Descarne			Saca las capas de grasa y carne sobrantes.
	5	Desencalado	Sulfato de amonio	1h	Elimina la cal del pelambre.
			Bisulfito de sodio		Desengrasa y da un lavado profundo.
	6	Purga	Desengrasante Humectante	45 min	Limpia los poros
	7	Lavado	Agua		
8	Piquelado	NaCl	15 min		
		H ₂ SO ₄ al 1,2% (o HCOOH)	2h pH 2-3	Acondiciona el pH para el curtido.	
		Lavado	2 h	Se lava hasta que el agua ya no salga sucia. Del piquelado al curtido no se bota el agua.	
Curtido	9	Curtido	Cr(OH)SO ₄	2h pH 3,2	7% en masa, en base a la masa de piel
					Después de todo el proceso de curtido, 3,5 – 4% de Cr es absorbido por la piel.
	10	Basificado	NaHCO ₃	8h pH 3 → 3,8 25°C	3 – 3,5% del Cr restante se va en los baños agotados.
11	Estirado y reposo				

Para eliminar restos de sangre, suciedad y bacterias las pieles pasan por un proceso de remojo en piletas con agentes desengrasantes, humectantes y bactericidas. En el caso de pieles saladas, el remojo permite también eliminar la sal y rehidratar las fibras de piel, acondicionándolas para las siguientes etapas. Adicionalmente, para ayudar en la rehumectación de la piel es común que se utilicen agentes tensoactivos.⁵ En la planta estudiada, este proceso dura una hora y es seguido por un lavado más profundo que dura dos horas adicionales.

La segunda etapa es la del **pelambre**, donde se retiran los pelos de la piel para obtener una superficie lisa y homogénea. En la planta se usa principalmente sulfuro de sodio (Na_2S) para este propósito, aunque también se pueden utilizar otros agentes depilantes como hidrógenosulfuro de sodio (NaSH) y diferentes aminas alifáticas. El pH del sistema es ajustado a 12 utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente encalante pues el proceso necesita un medio básico para hidrolizar la queratina del pelo y hacer más fácil su remoción. Durante la hidrólisis se exponen nuevos grupos funcionales proteicos que aumentan la reactividad de la piel y promueven la adsorción de agua. El hinchamiento de las pieles aumenta el espacio entre las fibras de colágeno para que luego otros agentes químicos puedan penetrar en la estructura.⁵ De no lograrse una apertura óptima, las fibras se adhieren entre ellas y se obtiene una piel dura y quebradiza.

Después de las tres horas iniciales de pelambre, se deja reposar la piel por 12 horas y se sigue con un lavado profundo de entre 1 a 3 horas adicionales. Los efluentes de pelambre representan un gran peligro para el ambiente y la salud ocupacional pues contienen altas concentraciones de iones sulfuro. A pH ácido, estos pueden protonarse para producir el gas H_2S que, en adición a su fuerte hedor, es sumamente tóxico (LC_{50} de 600 ppm por 30 minutos)⁶. Asimismo, las proteínas ya degradadas aumentan la carga orgánica de los efluentes, incrementando los valores de DBO_5 y DQO .

La demanda química de oxígeno (DQO) es una medida del contenido de materia oxidable dentro de un efluente, tanto orgánica como inorgánica. Por otro lado la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) da una medida de la cantidad de materia orgánica biodegradable en una muestra. Ambas son medidas muy útiles pues indican la cantidad de oxígeno que será consumido cuando los efluentes sean vertidos a los cuerpos de agua.⁷

El pelambre es seguido por el **descarne**, etapa que consta de un esfuerzo mecánico con máquinas descarnadoras para eliminar las capas sobrantes de grasa y carne. Luego, se reduce el pH para empezar el proceso de **desencalado**, donde se agrega sulfato de amonio para extraer los restos de agentes encalantes utilizados previamente. Los agentes desencalantes son sales hidrolizables ácidas que reaccionan con los agentes encalantes, neutralizándolos y formando sales solubles que son arrastradas con el flujo de agua. Asimismo, se añade hidrógenosulfito de sodio para desengrasar las pieles y dar un lavado profundo. Al terminar el desencalado se tiene una etapa de purga donde las pieles son rotadas junto a agentes desengrasantes y humectantes por 45 minutos para después pasar a una nueva etapa de lavado.

La siguiente etapa es el **piquelado**, donde se acidifica la piel hasta un pH aproximado de 2.8 con lo cual se la acondiciona para permitir que los agentes curtientes penetren debidamente en su estructura. Para dicha tarea se utiliza H_2SO_4 al 1,2% o en su defecto, ácido fórmico ($HCOOH$), así como una cantidad dada de $NaCl$. Este proceso suele durar entre 2 a 3 horas y es seguido por 2 horas adicionales de lavado tras lo cual se mantienen los baños del piquelado para seguir hacia la etapa del curtido. La proporción de $NaCl$ y ácido debe ser la adecuada, pues un exceso de cualquiera de estos insumos puede afectar la calidad del cuero producido. Si el pH baja demasiado, la piel tenderá a hincharse irreversiblemente, mientras que si se usa demasiada sal, la piel se deshidratará y producirá cueros planos y sin llenura.⁵

Seguido al piquelado viene el proceso de **curtido** de la piel, en el cual se utilizan diferentes agentes curtientes que penetran la estructura para estabilizar las fibras de colágeno. Se pueden usar agentes curtientes minerales o vegetales, aunque la producción mundial de cuero utiliza mayoritariamente las sales minerales a base de cromo (sulfato de cromo $Cr_2(SO_4)_3$, sulfato básico de cromo $Cr(OH)SO_4$ u óxido de cromo Cr_2O_3) que hidrolizan en medio acuoso para producir diversas especies dependiendo del pH. Gracias a la estabilización del colágeno, las fibras ya no se adhieren tan estrechamente entre sí con lo que la piel adquiere flexibilidad y mayor suavidad. Asimismo, se vuelve capaz de resistir temperaturas mayores a $80^\circ C$ sin gelatinizarse o descomponerse.⁵

En vista de los potenciales peligros del cromo, se podría pensar en utilizar otros tipos de agentes curtientes, por ejemplo, agentes curtientes vegetales como los taninos, cuyas propiedades y beneficios se muestran, comparativamente a los del cromo, en la Tabla 2.

Tabla 2– Comparación entre el cromo y los taninos como agentes curtientes.^{8,9}

	Cromo (III)	Taninos
Obtención	A partir de minerales de cromo	Extraídos de la corteza de diversos árboles
Tipo de cueros	Utilizables en una variedad de productos	Cueros pesados y suelas
Concentración de agente curtiente	Se añade una cantidad fija	Se inicia con poco agente curtiente y se añade gradualmente.
Tiempo para que el agente curtiente penetre en la piel*	Toma menos tiempo que el curtido vegetal	Aproximadamente 3 semanas
Recurtido y procesos post-curtido	Las pieles sí pasan por estos procesos	La mayor parte de pieles no pasan por estos procesos
Acabados del cuero	Más suaves y flexibles. Mayor estabilidad al agua y al calor	Propiedades inferiores a los producidos con cromo.

* es un estimado, pues depende del tipo de piel que se use.

Por la biodegradabilidad de los taninos, la contaminación generada por ellos puede ser revertida en corto tiempo. Ya que pueden ser extraídos de diversos tipos de árboles, existen varias opciones para su obtención. Aun cuando su uso sería amigable con el ambiente, los taninos han sido desplazados significativamente por los insumos a base de cromo ya que con estos últimos se pueden producir cueros de mejores calidades y en menores tiempos.

A nivel mundial se conocen también agentes de curtido a base de aluminio, circonio, y aldehídos¹³. Debido a la creciente preocupación por las descargas tóxicas de cromo se está empezando a dar más importancia al curtido *wet-white*¹³ hecho con una combinación de aldehídos, polímeros y compuestos auxiliares, agentes curtientes vegetales y agentes curtientes sintéticos conocidos como sintanes.

Mientras que se investiga y se populariza el uso de otros métodos de curtido, la curtición por cromo sigue siendo el método principal, siendo utilizado en el 90% de

industrias de curtiembre en Estados Unidos⁵ y en el 80 – 90% de curtiembres a nivel mundial¹⁰. No se sabe si las estadísticas son iguales en Perú.

Finalmente, en las etapas de **recurtido**, **teñido** y **engrase** se dan los últimos retoques al cuero ya curtido, para obtener el color deseado y humectarlo. El proceso global termina con el **secado** y **acabado**, donde se busca obtener la textura y propiedades deseadas del producto final. Sin embargo, estas etapas ya no se llevan a cabo en la planta de la Industria Peletera Peruana S.A.

1.3 La función de cromo (III) en el proceso de curtido

El colágeno es la principal proteína de la piel, cuya función es primariamente estructural. Está compuesta por fibras polipeptídicas de triples hélices que se unen por medio de puentes de hidrógeno para formar una red de fibras de colágeno.¹¹ Los ácidos glutámico o aspártico en la estructura primaria contienen un grupo carboxílico libre en sus cadenas laterales, según se muestra en la Figura 1. Estos grupos -COOH son claves para la coordinación del cromo en la estructura de la piel, para poder curtirla y darle el cambio de propiedades.

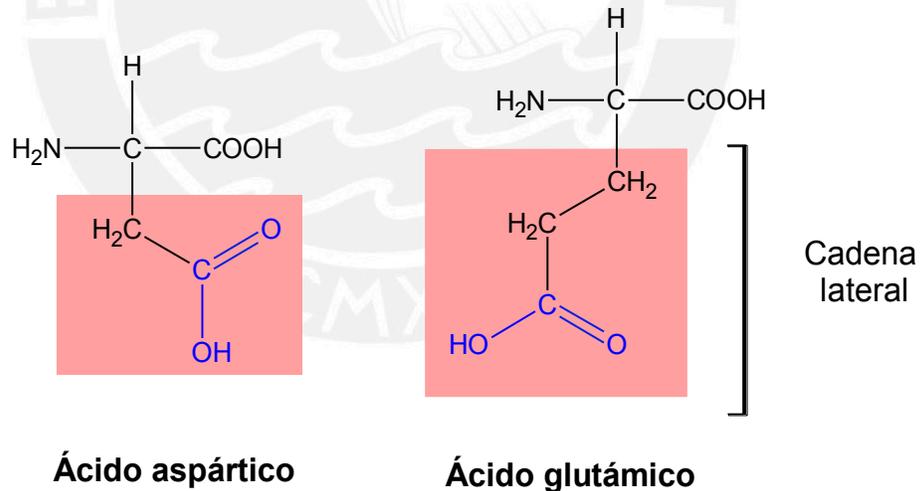


Figura 1 – Estructuras de los ácidos aspártico (izquierda) y glutámico (derecha), donde se resaltan las cadenas laterales que contienen un grupo carboxílico¹²

En teoría, los grupos -COOH podrían interactuar con el Cr (III) ya que hay dos pares libres de electrones en el átomo de oxígeno del -OH, que podrían coordinar con el metal. Sin embargo, los grupos -COOH no hidrolizados y sin carga no tienen gran afinidad por el ion metálico. Por eso, si se quiere una buena interacción, los -COOH

deben desprotonarse primero y obtener una carga negativa que incremente su afinidad al complejo metálico positivo. Así será más fácil que el oxígeno coordine al cromo, según se muestra en la Figura 2.

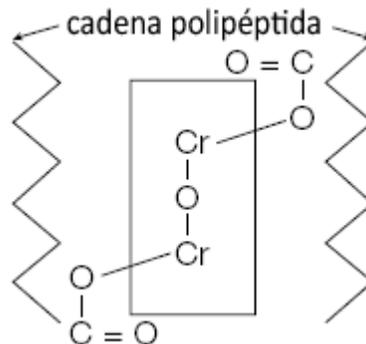


Figura 2 – Interacción del cromo (III) en la formación de entrecruzamientos de cadenas de colágeno¹³

Se piensa que la coordinación del cromo al colágeno puede darse de tres formas, según se muestra en la Figura 3. El cromo puede coordinarse dentro de una triple hélice, ya sea haciendo un entrecruzamiento entre dos puntos de la misma fibra o entre fibras distintas de la hélice. Otra posibilidad es que el cromo coordine dos fibras provenientes de hélices distintas.¹¹

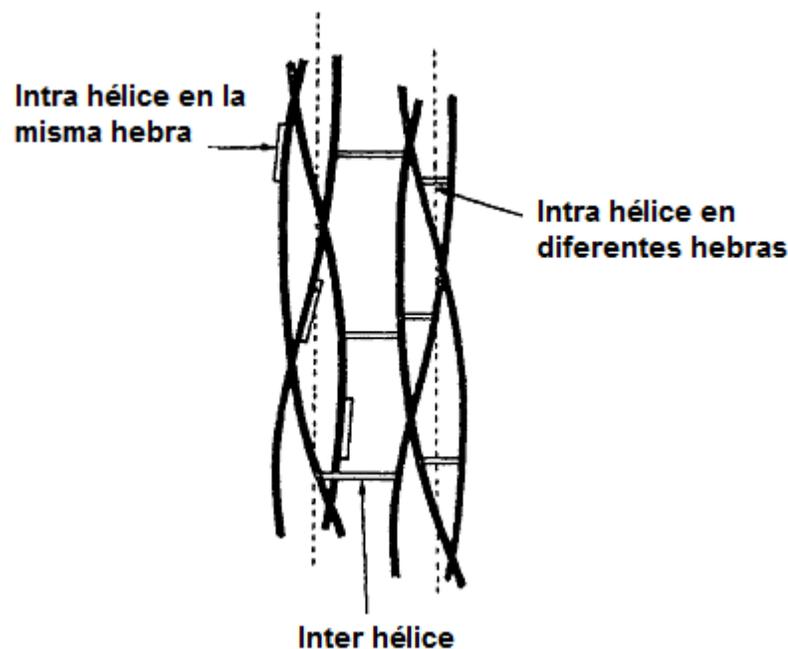


Figura 3 – Formas de entrecruzamiento del cromo con el colágeno.¹⁰

Una vez que el cromo se ha incorporado en la estructura del colágeno, se obtiene un cuero térmicamente estable que puede resistir temperaturas de hasta 100°C sin tener un cambio estructural. La piel se vuelve más firme, capaz de mantener su forma, impermeable y resistente a la descomposición por vías bacterianas.¹³

Para que una sal sea efectiva como agente curtiente debe penetrar adecuadamente en la estructura de la piel y acomplejarse a las fibras de la misma. Asimismo, antes de haber penetrado, debe mantenerse soluble pues, si precipita, será eliminada de la solución y ya no podrá interactuar con las fibras de piel. Esto limita el rango de pH en que debe realizarse el curtido dado que el cromo (III) forma hidróxidos insolubles a pHs básicos. Sin embargo, se necesita asegurar un ambiente ligeramente menos ácido para que los grupos -COOH puedan desprotonarse y así puedan ser nucleófilos más efectivos que logren coordinar al cromo. Es por esto que el curtido comienza a un pH entre 2,5 y 3, dejando que las pieles se remojen en los baños de cromo por varias horas. Esto da tiempo para que las especies de cromo puedan dispersarse adecuadamente y penetrar profundamente en la piel.¹¹ Una vez que se ha logrado esto, el pH de la solución es aumentado de modo que los carboxilos del colágeno se desprotonen y puedan reaccionar con el cromo. Esta etapa de basificado* es sumamente importante en la fijación del cromo.

El curtido y basificado deben darse con sumo cuidado, teniendo en cuenta la variación de los parámetros para poder producir los cueros deseados. Si el pH comienza siendo muy alto, la reactividad de la piel aumentará antes de que el cromo haya penetrado lo suficiente, con lo cual se dará un curtido superficial. Si se lleva a cabo el proceso en pH muy bajo, se tendrá velocidades de reacción muy bajas y no habrá una fijación adecuada del cromo. Este proceso se detalla en la Figura 4, donde también se muestra como no se debe hacer el curtido.

* El término “basificado” se usa para describir la etapa en que el pH de los baños de curtido es evado de 2,5 a 3 – 4. Sin embargo, es importante notar que tanto el curtido como la etapa de “basificado” se realizan a pHs ácidos. El nombre “basificado” puede resultar engañoso pues puede llevar a pensar que la etapa se realiza a un pH básico, sin embargo se mantendrá su uso pues ya está establecido en la terminología del sector curtiembre.

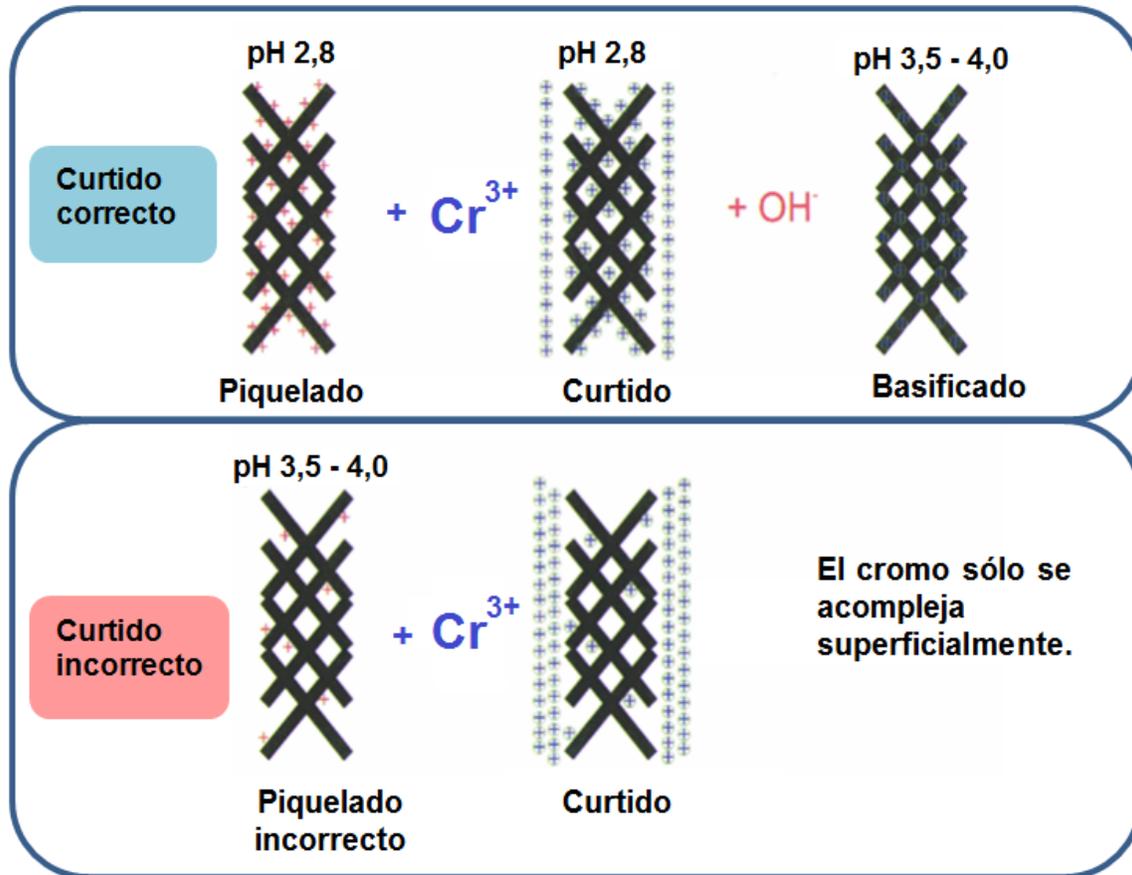


Figura 4 – Secuencia de pH necesaria para el curtido¹⁴

1. 4 Contaminación por la industria de curtiembre

Las diferentes etapas de la curtiembre generan una gran variedad de residuos sólidos y líquidos que necesitan un tratamiento adecuado antes de ser vertidos a los cuerpos receptores. Se estima que, para procesar una tonelada de piel desde el proceso de ribera hasta el proceso final de acabados, se usan entre 15 y 40m³ de agua fresca, lo que genera, en consecuencia, un volumen semejante de residuos líquidos¹⁵. Estos residuos han sido parametrizados por diferentes entidades ambientales, estableciéndose límites máximos permisibles por rubro industrial para evitar la contaminación de las aguas naturales. En Perú, estos LMP han sido modificados en diversas ocasiones, estableciéndose los más recientes en el Decreto Supremo N° 003 – 2002 – PRODUCE¹⁶. Dichos límites son mostrados en la Tabla 3 y dan una idea del tipo de carga contaminante que es encontrada en los efluentes de curtido.

Tabla 3 – Límites máximos permisibles de parámetros contaminantes de la industria curtiembre, según el Decreto Supremo N° 003 – 2002 – PRODUCE

Parámetros	Límites Máximos Permisibles de efluentes	
	Para alcantarillado	Para aguas superficiales
pH	6,5 – 9,5	5,0 – 8,5
Temperatura (°C)	35	35
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	1000	50
Aceites y Grasas (mg/L)	100	25
DBO ₅ (mg/L)	1000	50
DQO (mg/L)	2500	250
Sulfuros (mg/L)	10	1
Cromo VI (mg/L)	0,5	0,3
Cromo total (mg/L)	5	2.5
N - NH ₄ (mg/L)	50	20

1. 5 La acción y los efectos de la intoxicación por cromo

De todos los contaminantes emitidos por una curtiembre, uno de los más problemáticos es el cromo. Ya que usualmente las sales de curtido de cromo (III) son producidas a partir de sales de cromo (VI), es común que los insumos de curtido todavía contengan mínimas cantidades de cromo (VI).¹⁷ Esto hace que las virutas y restos de cuero que son descartados por la empresa, así como los efluentes, puedan contener concentraciones pequeñas de cromo (VI) en adición a las grandes concentraciones del componente primario de cromo (III).

De las dos formas de cromo, la más tóxica es el cromo (VI), ya que es capaz de causar consecuencias fatales a concentraciones hasta 100 veces menores a las del cromo (III), según se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4 - Toxicidad de cromo (III) y cromo (VI) en algunas especies de agua dulce¹⁸

Especie	Nombre común	Efecto	Concentración letal (ppm)	
			Cr(VI)	Cr(III)
<i>Daphnia magna</i>	Pulga de agua	Mortalidad	0,03	3,4
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Trucha arco iris	Mortalidad	0,18	24
<i>Gammarus sp</i>	Crustáceo anfípodo	Mortalidad	0,81	6,4

El cromo (III) puede causar dermatitis y daños hepático y renal ante una exposición crónica, aunque no hay suficiente evidencia para pensar que la exposición a compuestos de cromo (III) tenga consecuencias cancerígenas.¹⁹ Las principales rutas de exposición son por inhalación, ingestión y por contacto con la piel o mucosas. Por otro lado el cromo (VI) ha sido catalogado como un agente cancerígeno, según la NIOSH, capaz de causar cáncer de pulmón y nasal.²⁰

La baja toxicidad del cromo (III) en relación a la del cromo (VI) se da porque la primera especie tiene una muy baja movilidad en el cuerpo. Se estima que los iones de cromo (III) logran ingresar a medios intracelulares con una velocidad tres órdenes de magnitud menor que la de cromo (VI) ya que sólo dependen de la difusión pasiva para poder entrar a la célula. Este no es el caso para el cromo (VI) que se encuentra como ion cromato (CrO_4^{2-}) en condiciones de pH fisiológico. Debido a que este ión tiene estructura tetraédrica, con dimensiones similares a la de los iones fosfato y sulfato, puede ser transportado al interior de las células por medio de canales aniónicos utilizados para el transporte de PO_4^{3-} y SO_4^{2-} .²¹ Una vez que el cromo (VI) entra a la célula, es atacado por dos agentes reductores principales: el ascorbato y el glutatión para producir especies intermedias de cromo (V) y cromo (IV) que finalmente llegan a cromo (III). A medida que se va reduciendo el cromo (VI), se crea un gradiente eléctrico que favorece la entrada de más iones de esta especie.²¹

Aun cuando se clasifica al cromo (VI) como el principal agente tóxico, muchas lesiones celulares no son causadas directamente por este sino por los estados de oxidación intermedios (V) y (IV), y el cromo reducido, cromo (III), producido intracelularmente. La toxicidad del cromo (VI) se da por la acumulación de lesiones genéticas de diversos tipos cuando las diferentes formas de cromo intracelular

interaccionan con el material genético. Debido a las lesiones que afectan la estructura y/o secuencia del ADN, el cromo (VI) ha sido clasificado como un agente genotóxico²². Cuando los daños causados sobre el ADN no pueden ser reparados y, tras un ciclo de replicación, se transmiten a una nueva generación de células, se pueden crear mutaciones que pueden generar cáncer. Es por esto que el cromo (VI) es también catalogado como una sustancia mutagénica.²²

1. 6 La recuperación de cromo de efluentes de curtido

Con el paso de los años se ha entendido mejor la química del cromo y sus efectos tóxicos sobre los organismos vivos por lo que las principales autoridades de salud y ambiente han ido modificando los límites permisibles de concentración de cromo en diferentes matrices. El nivel máximo de cromo total permitido en el agua potable en Estados Unidos es 100 ppb, según las regulaciones de la EPA.²³ Sin embargo, las industrias de curtiembre suelen producir efluentes con cargas de cromo (III) que emiten entre 15 000 a 30 000 veces más cromo que el permitido por la EPA. Debido a la alta toxicidad es necesario que se traten los efluentes para eliminar el cromo de las aguas y, en el mejor de los casos, lo reinserten en el proceso de curtiembre.

Se han realizado diversos estudios sobre métodos de remoción del cromo de las aguas residuales, sugiriendo métodos de adsorción y bioadsorción²⁴, de intercambio iónico y de precipitación para eliminar el contenido de cromo, según se detalla en la Tabla 5. Después de la remoción selectiva se procede a acondicionar el cromo para reinsertarlo en los baños de curtido y/o recurtido.

Tabla 5 – Métodos de recuperación de cromo de los efluentes de curtido

Tipo de método de recuperación	Agente principal en la recuperación de cromo	Eficiencia del proceso de recuperación	Ventajas	Desventajas
Adsorción ²⁴	Carbón activado	13,8 mg Cr/g de adsorbente		Se necesita gran cantidad de adsorbente para retirar el cromo y grandes volúmenes de disolvente y/o energía para la desorción.
	Aserrín	4,44 mg Cr/g de adsorbente		
	Carbón de cáscara de arroz	21 mg Cr/g de adsorbente		
	Lodos activados	--		
Bioadsorción	Algas marrones <i>Sargassum wightii</i>	Max: 35 mg Cr/g de adsorbente	En función de la zona, estos adsorbentes pueden estar disponibles en grandes cantidades. Algunos son desperdicios sólidos de diversos procesos industriales, por lo que su precio suele ser extremadamente bajo. Una vez absorbido el Cr, pueden ser utilizados para preparar soluciones de Cr o directamente utilizados en variantes del proceso de curtiembre.	Se necesita gran cantidad de adsorbente para retirar el cromo y grandes volúmenes de disolvente y/o energía para la desorción.
	Residuos de piel animal tratados con hierro	Max: 51mg Cr/g de adsorbente		
	Pulpa de caña de azúcar	17,2 mg Cr/g de adsorbente		
	Lana	9 mg Cr/g de adsorbente		
	Mazorca de maíz	13,8 mg Cr/g de adsorbente		
	Cáscara de coco			
Intercambio iónico ¹⁵	Resina catiónica	40 mg Cr/g de adsorbente		Los métodos necesitan reactivos adicionales y grandes volúmenes de solventes. Las resinas son extremadamente caras y algunas requieren un proceso de activación. No son económicamente viables.
	Alúmina activada			
	Zeolitas			
Precipitación ^{5,†}	NaOH al 25% (p/v)	99%	Método sumamente simple y con alta eficiencia	Necesita otros reactivos adicionales para regular el pH. Incrementa costos operacionales. Bastante caro.
	Ca(OH) ₂	97-99%		
	Úrea	98-99%		
	MgO	--		
Membranas ²⁵	Membranas poliméricas de diversa composición. Según la membrana pueden servir para micro, ultra y nanofiltraciones.	--		La materia orgánica (DBO) y proteínas presentes pueden taponear las membranas y quitar eficiencia al proceso. Esto puede ser temporal o permanente.
Bioremediación	Diferentes cepas de bacterias	--		Las bacterias son muy sensibles al pH, concentración inicial del metal, presencia de contaminantes, temperatura.

† La eficiencia ha sido expresada como la fracción del cromo recuperado versus el cromo inicial de la solución.

Los diferentes métodos presentados para la recuperación de cromo son dependientes de varios factores que pueden influenciar el rendimiento de la captura. La temperatura, el pH y la concentración de cromo pueden afectar la velocidad de adsorción y su eficiencia. La composición química del efluente y los iones espectadores pueden competir por los sitios activos de los adsorbentes y también de los reactivos de precipitación, afectando el rendimiento. Al trabajar con adsorbentes, la porosidad y la textura son factores determinantes pues limitan el área superficial expuesta al cromo.²⁶ A mayor área superficial, se tendrá un mayor rendimiento de adsorción por gramo de adsorbente. El método a elegir debe ser química y físicamente factible de acuerdo a las facilidades de la empresa donde se trabaje. Asimismo, debe ser económicamente viable y no generar una cantidad adicional de residuos.

Debe tenerse en cuenta que no basta con eliminar el metal de los efluentes, pues lo ideal es poder recuperarlo para darle un uso adicional o para eliminarlo en vertederos especiales. En general los métodos de adsorción (incluidos bioadsorción, intercambio catiónico y membranas) utilizan grandes volúmenes de solventes y energía para regenerar el adsorbente y eluir al analito. Por esto los procesos de adsorción suelen ser sumamente costosos y no son útiles para proyectos de bajo presupuesto.¹⁵

Por otro lado, ya que los métodos de precipitación son bastante simples, tienen altas eficiencias y no necesitan de muchos reactivos ni pasos intermedios, se decidió tomar esta opción para la recuperación de cromo en el presente trabajo de investigación. Para esto se tomó como modelo el proceso descrito por Bezama en la Figura 5²⁷.

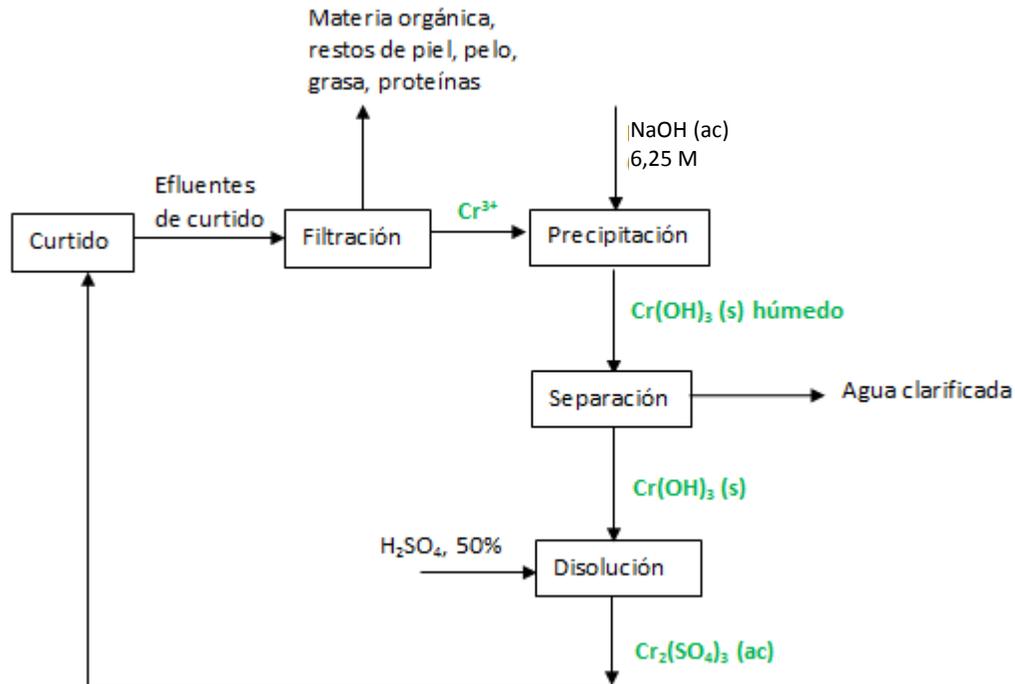
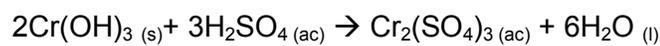


Figura 5 – Diagrama del proceso químico para la recuperación de cromo de los efluentes de curtido²⁷

En el método descrito por Bezama, a escala de planta piloto, los efluentes de curtido son vertidos en un tanque de precipitación al cual se añade NaOH al 10% y ocurre la siguiente reacción:



El trihidróxido de cromo(III) precipita a pH entre 7 y 7,5, formando un precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que puede ser filtrado. Los efluentes clarificados pueden ser eliminados mientras que el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se separa para ser, posteriormente, disuelto con H_2SO_4 formando una solución concentrada de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Esta última solución puede ser diluida según el factor de dilución necesario para ser reinsertada al proceso de curtido o de recurtido.



1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

- Recuperación del cromo (III) de los efluentes de curtiembre.

1.7.2 Objetivos específicos

- Determinar la concentración de cromo (III) y cromo (VI) que están siendo emitidos a las fuentes de agua por la industria curtiembre.
- Recuperar el cromo (III) de los efluentes de curtido, mediante un método de precipitación para generar $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
- Disolver el precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en H_2SO_4 para obtener $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, que podrá ser reinsertado en nuevos procesos de curtido.
- Determinar la eficiencia del proceso de recuperación de cromo según un balance de masa
- Determinar la eficiencia de limpieza de los efluentes, en términos de la disminución en la concentración de cromo en los nuevos efluentes obtenidos después del proceso de recuperación de cromo.
- Determinar los mejores parámetros para producir y separar el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sin comprometer el porcentaje de recuperación de cromo

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos utilizados

Los reactivos usados se detallan en la Tabla 6.

Tabla 6 – Reactivos utilizados

Reactivo	Fórmula química	Marca	Calidad
1,5-difenilcarbazida	$C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$	Merck	P.A.
Ácido clorhídrico fumante	HCl	Merck	36% P.A.
Ácido fosfórico concentrado	H_3PO_4	Merck	85% P.A.
Ácido nítrico fumante	HNO_3	Merck	70% P.A.
Ácido sulfúrico concentrado	H_2SO_4	Merck	98% P.A.
Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3$	Merck	P.A.
Cal hidratada	$Ca(OH)_2$	Comprado en INSUMEX S.A. por el empresario	grado industrial
Cloruro de aluminio	$AlCl_3$	Merck	P.A.
Cloruro de hierro (II)	$FeCl_2$	Merck	P.A.
Cloruro de hierro (III)	$FeCl_3$	Merck	P.A.
Dicromato de potasio	$K_2Cr_2O_7$	Merck	P.A.
Detergente extran neutro	-	Merck	
Estándar de Cr(III)	$Cr(NO_3)_3$	Merck	1000 ppm, ICP
Hidróxido de calcio, polvo	$Ca(OH)_2$	Merck	P.A.
Hidróxido de sodio, lentejas	NaOH	J.T. Baker	P.A.
Nitrato de cromo (III)	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	P.A.
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	Merck	30% P.A.
Sulfato básico de cromo (III)	$Cr(OH)SO_4$	Proporcionado por la fábrica de curtido	grado industrial
Soda cáustica	NaOH	El Rey	grado industrial

2. 2 Instrumentos y equipos

- Agitador lineal con montaje de madera.
- Balanza analítica digital calibrada, OHAUS modelo Adventurer. (Sensibilidad: 0,0001g, capacidad máxima 210g).
- Cocinilla eléctrica con agitación magnética, marca Thermo Scientific, modelo Cimarec
- Equipo de fluorescencia de rayos X, modelo Tracer III-SD, marca Bruker
- Espectrofotómetro UV/VIS, Perkin Elmer Lambda 2
- Espectrómetro de absorción atómica de llama, Perkin Elmer modelo 3100
- Estufa (rango 0 – 120°C), Cimatec modelo Memmert
- Lámpara de cátodo hueco de Cr, Perkin Elmer Lumina Lamp
- Manta de calentamiento con temperatura regulable, Sercal
- Mufla Shimaden (rango 0 – 1200°C)
- Plancha de calentamiento, Thermolyne Corp.
- Sistema de purificación de agua Millipore.
- Trampa de agua.

2. 3 Toma de muestras

Se tomaron en forma directa muestras del tambor de curtido, según se indica en el punto 1 de la Figura 6. Las muestras fueron categorizadas según el tiempo de contacto que tuvo el baño de curtido con la piel, según la clasificación mostrada en la Tabla 7. En cada fecha de muestreo se tomaron 3 muestras (M001, M002 y M003), las cuales fueron agrupadas bajo la misma serie (S0, S1, S2 ..., etc.) para identificar el día de muestreo (

Tabla 8).

Tabla 7 – Identificación de las muestras de baños de curtido

Muestra	Descripción
M001	Baños de curtido recién preparados, sin haber entrado en contacto con la piel.
M002	Baños de curtido después de 2 horas de contacto con las pieles, al término del curtido y justo antes de empezar el basificado.
M003	Baños de curtido cuando ha terminado el basificado, después de un total de 10 horas en contacto con la piel.

La planta produce cueros de ovino, bovino y pecarí, y los baños de curtido son preparados en secuencias ligeramente diferentes para cada tipo de piel. Por ejemplo, en el caso de pecarí, las sales de cromo se añaden en dos lotes diferentes durante el proceso de curtido, mientras que para el curtido de ovino, todo el cromo se añade al inicio. Los curtidos se realizan en cualquiera de los botalos (numerados 1 en la Figura 6), utilizándose un botalo distinto de acuerdo a la disponibilidad de los mismos y del volumen de pieles a procesar. Sin embargo, como los baños de curtido se preparan según una receta estándar, se puede hacer el muestreo de cualquiera de los botalos que esté en funcionamiento.



Figura 6 – Distribución de los botalos y las cañerías en la fábrica (izquierda). Botalo rotatorio de donde se toman las muestras de baños de curtido (derecha arriba). Cañería que recoge los efluentes generales de la fábrica y los lleva a la poza de sedimentación (derecha abajo)

Para que las series de muestras de diferentes días tengan características similares, solo se muestreó baños de cromo cuando el curtido se realizó con pieles de ovino.

Las muestras fueron tomadas de los botaes con la ayuda de un balde de plástico especialmente destinado para este fin y transferidas a botellas de HDPE. Durante el muestreo se utilizó guantes de nitrilo para evitar contacto con las muestras. Las botellas fueron guardadas en bolsas tipo Zip-loc para evitar posibles derrames de cromo durante el transporte desde la fábrica al laboratorio.

Como la etapa de basificado tiene una duración de 8 horas, ésta suele hacerse durante la noche. Los baños son preparados y luego se deja que el botal ruede ininterrumpidamente, para ya en la mañana siguiente botar los efluentes. Las muestras de S2, S3 y S4 corresponden a curtidos nocturnos donde el técnico encargado del curtido tomó las muestras según indicaciones específicas.

Tabla 8 – Características de las muestras de efluentes de curtido

Serie	Día de muestreo	Muestra	Volumen (L)	Aspecto	pH recepción
S0	27-abr-12	001	1,5	Azul verdoso, restos de piel en el fondo. Fuerte olor a sulfuros	2
		002	1,5		2 – 3
		003	1,5		4 – 5
S1	10-oct-12	001	1,5	Azul oscuro algo verdoso con pedazos de piel flotando. Ligero olor a sulfuro.	2 – 3
		002	1,5		2 – 3
		003	1,5		4 – 5
S2	25-abr-13	001	1,5	Agua amarilla – muestra mal tomada	-
		002	1,5	Azul oscuro con sólidos suspendidos, olor a sulfuros	3 – 4
		003	1,5		4
S3	02-may-13	001	3,0	Verde con bastantes pedazos de piel en el fondo. Fuerte olor a sulfuros.	3
		002	3,0		4
		003	3,0		4
S4	11-may-13	001	3,0	Verde oscuro con restos pequeños de piel suspendida. Fuerte olor a sulfuros.	3
		002	3,0		4
		003	3,0		4

Efluentes globales de la fábrica: Muestra tomada de las canaletas globales que recogen las aguas de todos los subprocesos de la fábrica (que incluye curtido como una sub operación). Indicado como el punto 2 de la Figura 6.

Reactivo de curtido utilizado en la fábrica

Se tomó una muestra de 200g de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, la cual es la sal utilizada en la fábrica para hacer los curtidos. Se guardó en un recipiente de poliestireno.

Muestreo de piel en piquel, antes de ser curtida

La fábrica proporcionó un pedazo de piel en piquel de aproximadamente 40cm x 30 cm. La piel, mostrada en la Figura 7, tenía un color blanco amarillento y olor pungente a sulfuros. Se transportó en una bolsa plástica hasta el laboratorio donde se le enjuagó con agua destilada y se almacenó en la congeladora dentro de una nueva bolsa Zip-loc.



Figura 7 - Piel en piquel obtenida de la fábrica

2. 4 Almacenamiento y preservación de las muestras

Para preservar las muestras se acidificaron hasta pH 1 con HNO_3 5M y se almacenaron bajo refrigeración.

Las muestras fueron almacenadas con los trozos de piel sumamente pequeños que contenían (ver Figura 8). Antes de usar cualquier muestra, estas fueron filtradas con papel de filtración lenta.



Figura 8 – Muestra de baños agotados de curtido, con restos sumamente pequeños de piel en el fondo (izquierda). Residuos de fibras y particulados de piel obtenidos al filtrar las muestras (medio y derecha).

2. 5 Selección de la metodología de análisis de cromo

2.5. 1 Espectroscopía de absorción atómica a la llama

Se usó el Método directo de absorción atómica a la llama con aire-acetileno. 3111 B. APHA, AWWA, WEF que figura en el Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, 21st Ed. 2005.²⁸ Este método permite analizar el total de las especies de cromo en la muestra, mas no da información de la proporción de cada estado de oxidación.

Tabla 9 – Parámetros del método de FAAS para la determinación de cromo total

Instrumentación	Parámetros de operación	Parámetros del instrumento y el método ⁽²⁸⁾
Espectrómetro de Absorción Atómica equipado con una lámpara de cátodo hueco para cromo	<ul style="list-style-type: none"> • Longitud de onda: 357.9 nm • Combustible: Acetileno • Oxidante: Aire • Llama: rica en combustible 	<ul style="list-style-type: none"> • Límite de Detección del instrumento: 0,02 ppm • Sensibilidad: 0,1 ppm • Rango de concentración óptimo: 0,2 – 5 ppm

Se diluyó la solución *stock* de 1000 ppm de cromo (III) con agua acidificada (1,5 mL de HNO₃ cc / L de agua), para preparar estándares de concentración 0,5 a 5 ppm. Estos estándares se utilizaron para trazar la curva de calibración. Se añadió 1 mL de H₂O₂ al 30% por cada 100 mL de solución muestra, inmediatamente antes de medir la

absorbancia. Después de leer cada muestra, se absorbió agua acidificada en el espectrómetro para limpiar el capilar y no contaminar la siguiente muestra.

2.5. 2 Espectrofotometría UV-VIS

Se basó en el Método Colorimétrico 3500-Cr B. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Ed. 2005.²⁸ Sirve para muestras que contengan cromo (III) y/o cromo (VI). El método determina directamente la concentración de cromo (VI) y no existen muchas interferencias pues la reacción de la 1,5-difenilcarbazida es altamente específica para el cromo. Sin embargo, el Mo (VI) y Hg pueden ser posibles interferentes que forman complejos con una menor intensidad de color. El V interfiere sólo si se encuentra en una concentración 10 veces mayor a la del cromo y el Fe(II) puede producir una coloración amarilla interferente a concentraciones mayores a 1 ppm. El cobre y manganeso son otros posibles interferentes, pero se puede eliminar el MnO_4^- al hervir la muestra con un poco de etanol.

Tabla 10 – Parámetros del método de UV-VIS para la determinación de cromo (VI)

Instrumentación	Parámetros de operación: ²⁸
<ul style="list-style-type: none"> Espectrofotómetro de UV-Visible Lambda 2 de Perkin Elmer 2 Cubetas de cuarzo de 1cm de espesor 	<ul style="list-style-type: none"> Longitud del trayecto óptico: 1 cm Rango de longitudes de onda escaneadas: 300 – 700 nm Máximo de absorbancia: 540 nm Coefficiente de absortividad molar del complejo Cr(VI)-DFC: 40 000 L/g.cm

Preparación de soluciones

- Se prepararon 100 mL de solución *stock* disolviendo 141,4 mg de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en agua destilada. Se diluyó 1 mL de la solución *stock* y se llevó a un volumen de 100 mL. A partir de la solución estándar de 5 ppm, se prepararon estándares en el rango de 0,1 a 1 ppm. Con estos estándares se trazó la curva de calibración.
- La solución del indicador se preparó disolviendo 250 mg de 1,5-difenilcarbazida en 50 mL de acetona. Una vez lista se guardó en una botella ámbar y solo se usó cuando no tenía más de 2 semanas de preparada. Después de añadir 2 mL de solución indicadora por cada 100 mL de muestra a analizar, se esperó 10 a 15 minutos para el desarrollo completo del color.

Los métodos previamente descritos se utilizaron para encontrar tanto cromo total como cromo (VI). La concentración de cromo (III) se determinó por diferencia, según se describe en la Tabla 11.

Tabla 11 – Métodos para la determinación de las especies de cromo.

Especie	Método	APHA, AWWA, WEF
Cr total	FAAS	3111 B
Cr (VI)	UV-VIS	3500-Cr B
Cr (III)	Cr total – Cr (VI)	

Se es consciente de que utilizar los resultados de dos métodos distintos con diferentes parámetros estadísticos acarrea incertidumbres y exactitudes distintas. Como usualmente el 99 – 99,9% del cromo de los efluentes está presente como cromo (III)²⁹, en los diferentes experimentos realizados en el laboratorio se utilizó la aproximación:

$$\text{Cr (III)} = \text{Cr total}$$

2. 6 Determinación de cromo total en los baños de curtido y en el agua de las canaletas

Los baños de curtido tenían concentraciones de cromo muy distintas, dependiendo de cómo habían sido preparados y del tiempo que habían estado en contacto con las pieles. De este modo, para la determinación del cromo total en las muestras, por FAAS, se optó por trabajar con varios factores de dilución esperando ver cuáles hacían que las diluciones estuviesen comprendidas en el rango lineal del método.

Como todas las muestras contienen restos muy pequeños de piel y otros sólidos en suspensión, todas las muestras fueron filtradas con un embudo Büchner y papel de filtración lenta antes de hacer las diluciones. Un ejemplo de los factores de dilución usados en una muestra está reportado en la Tabla 12.

Tabla 12– Concentraciones de cromo en las diluciones de una muestra

Fiola	Concentración de Cr esperada (ppm)	Factor de dilución	Concentración de solución resultante (ppm)
A	10 000	5000	2,0
B		2500	4,0
C		2000	5,0
D		1250	8,0
E		1000	10,0
F	4000	5000	0,8
G		2500	1,6
H		2000	2,0
I		1250	3,2
J		1000	4,0

Si la muestra tiene una concentración inicial de 10 000 ppm, las diluciones de las fiolas A, B y C estarán en el rango lineal del FAAS. Por otro lado, si la muestra tuviese una concentración inicial de 4000 ppm, las diluciones de las fiolas G – J estarán en el rango lineal.

Después de escoger las diluciones apropiadas y encontrar la concentración de cromo en ellas, se multiplica esta concentración por el factor de dilución correspondiente para encontrar la concentración de la solución madre. Luego, se promedian las concentraciones halladas para obtener la concentración final de la muestra.

2. 7 Determinación de cromo (VI) en los baños de curtido y en el agua de las canaletas

Para la determinación de cromo (VI) en las muestras se siguió una variante del método 3500-Cr B del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Como las concentraciones de cromo (VI) en las muestras son muy bajas (usualmente menos de 1 ppm) y las matrices bastante complejas, se lleva a cabo una adición interna de estándar en todas las fiolas, para llevar al analito al rango lineal del espectrofotómetro UV-VIS.

Como el cromo (III) puede interferir en la determinación del complejo Cr(VI)-DFC, se calcula previamente el número de moles de cromo (III) en la muestra a analizar, y se añade 1,1 moles equivalentes de DFC en cada fiola a ser leída. El exceso de DFC es el que da la respuesta lineal con el cromo (VI). La variante del método 3500-Cr B consiste

en añadir un volumen diferente de solución de DFC, pues el método estándar pide añadir 2 mL de DFC por cada 100 mL de solución a analizar.

En general, para una muestra se trabaja de la siguiente manera. En 6 fioas de 50 mL se añade 1 mL de muestra de curtido. A cada fiola se añade una cantidad creciente de estándar de cromo (VI) de 5 ppm para lograr que la concentración final de cromo (VI) no pase de 1 ppm. Según el cálculo de moles equivalentes de DFC, se añade la cantidad del indicador disuelto en acetona y se espera 15 minutos para el desarrollo de color. Se enrasa las fioas y se lee la absorbancia de color a 540 nm en el espectrofotómetro UV-VIS.

Para poder calcular cuánto estándar de cromo (VI) añadir de modo que la concentración final no pase de 1 ppm, primero tuvo que hacerse una estimación del contenido de cromo (VI) en la muestra a analizar.

- Cuando se utilizaron muestras de baños de curtido (tipo M001, M002 y M003), primero se determinó la concentración de cromo total de la muestra y se trabajó bajo la suposición de que el cromo (VI) representaba entre 0.1 – 1% del cromo total.²⁹
- Por otro lado, cuando se analizó el agua de las canaletas, se trabajó bajo la suposición de que la concentración de cromo (VI) debería ser cercana a 1.95 ppm, pues este es el valor promedio encontrado durante el Informe de Monitoreo Ambiental realizado en la fábrica por la empresa Enviro Project en Septiembre de 2010.

2. 8 Determinación del contenido de cromo en la sal de curtido tomada de la fábrica

Se disolvieron 7,0205 g de la sal de curtido con 100,1 g de agua destilada acidificada (1,5 mL de HNO₃ cc por cada litro de agua destilada). Dado que el porcentaje en masa de cromo en la sal de curtido suele ser variable y, por tanto, incierto, para la determinación de cromo total se realizan diluciones con factores de dilución de 25 000; 20 000; 10 000 y 5 000. El cromo total se determina por el método de FAAS de manera análoga a como se tratan las muestras de baños de curtido. Para un factor de dilución de 25 000 primero se realizó una dilución de $f = 100$ (1 mL de muestra diluida en 100 mL de solución) y luego una dilución de $f = 250$ (0,4 mL de la solución de $f = 100$, diluidos en 100 mL de solución). Las otras diluciones fueron hechas de forma análoga.

2. 9 Recuperación de cromo bajo condiciones ideales de laboratorio

Se prepararon 500 mL de solución de cromo de 5 000 ppm a partir de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se vertieron 150 mL de la solución a dos vasos de precipitados. El pH inicial de la solución es de 3 por la adición de una mezcla de agua destilada y agua ácida.

Vaso A: Se lleva a pH 9 adicionando lentejas de NaOH bajo agitación constante. Solo se necesita agitar 5 minutos para disolver completamente el NaOH.

Vaso B: Se lleva a pH 9 adicionando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en polvo bajo agitación constante. Se agita por 30 minutos para asegurar que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se disuelva completamente.

En cada vaso se forma $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sólido. Se deja sedimentar hasta separación notoria del sólido y las aguas madres (1 a 2 días), y luego se separan las aguas madres filtrando el precipitado con un embudo Büchner y papel de filtrado lento (ver Figura 9).



Figura 9 – $\text{Cr}(\text{OH})_3$ filtrado (izquierda) y aguas madres obtenidas después de filtrar (derecha).

Las aguas madres se recuperan y almacenan en frascos de vidrio transparente. Se mide el pH y volumen de cada solución. Para su almacenamiento, se ajusta el pH a 2 utilizando HNO_3 cc. Cada precipitado se transfiere del embudo a un nuevo vaso de precipitados. Se lava el papel filtro y las paredes del embudo Büchner con H_2SO_4 1M para asegurar la total transferencia del precipitado.

En el vaso A se añade aproximadamente 40 mL de H_2SO_4 1M para disolver el precipitado y producir una solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Se repite en el vaso B, pero con 60 mL

de H_2SO_4 . Después de disolver el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ queda un precipitado blanco, que aun a pH 1 no se disuelve, por lo que se filtra nuevamente con papel de filtrado lento para separarlo. El aspecto de estas soluciones puede verse en la Figura 10.

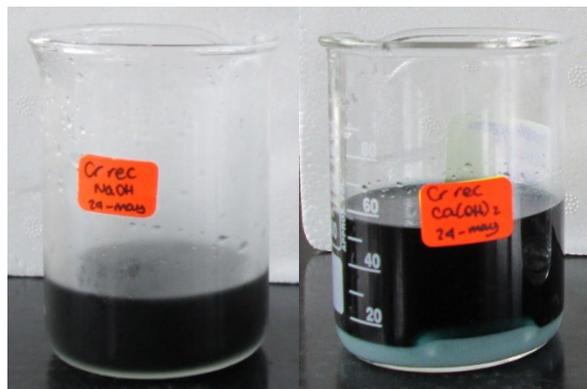


Figura 10 – Aspecto de las soluciones de cromo recuperado a partir de una solución de laboratorio con $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. En la recuperación con NaOH se forma muy poco precipitado blanco (izquierda), mientras que en la recuperación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se produce una gran cantidad de precipitado blanco (derecha).

Se verifica el pH ácido y se mide el volumen de ambas soluciones de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ para luego almacenarlas en frascos de vidrio. Posteriormente, se determina la concentración de cromo en las aguas madres y las soluciones de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (cromo recuperado).

2. 10 Determinación de cromo en muestras de aguas madres y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (cromo recuperado)

Como se trabaja con una masa conocida de cromo, y se miden los volúmenes de las soluciones obtenidas después del proceso de recuperación, se estima la concentración de cromo de cada solución. Según el análisis del IBTEN, el proceso de recuperación suele tener eficiencias mayores al 90%.¹⁵ Por eso se puede asumir que el 90 - 99% del cromo se transfiere a la solución de cromo recuperado, mientras que el restante queda en las aguas madres del proceso de precipitación. Las determinaciones se realizan por duplicado con el método de FAAS y con las siguientes diluciones (ver Tabla 13).

Tabla 13 – Factores de dilución para analizar las soluciones de recuperación de cromo bajo condiciones de laboratorio

Tipo de muestra	Concentración aproximada de Cr (ppm)	Factor de dilución	Concentración Cr en solución diluida (ppm)
Solución inicial de 5 000 ppm	5000	2000	2,5
Solución de cromo recuperado	10 000 – 18 000	5000	2 – 3,6
Aguas madres	1	1	1

2. 11 Recuperación de cromo mediante el uso de una muestra real y agente precipitante de grado de laboratorio

Todas las muestras de baños agotados con las que se trabaja son filtradas y analizadas para cromo total. Esto permite tener una idea de la masa de cromo transferida a cada etapa del proceso de recuperación.

El proceso se realiza de forma análoga al de recuperación bajo condiciones ideales. Se trabaja con 300 mL de muestra S1 M003 (concentración inicial de cromo $5702,80 \pm 157,43$ ppm). La precipitación se lleva a cabo con lentejas de NaOH, bajo agitación constante. La muestra y el precipitado producido se pueden ver en la Figura 11.



Figura 11 – Aspecto del baño de curtido utilizado en la recuperación de cromo (izquierda) y del precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtenido (derecha)

Después de la precipitación, las aguas madres pueden retener cierto color verdoso (ver Figura 12) aunque idealmente deberían quedar totalmente incoloras. Se filtra la solución para separar las aguas madres y el precipitado. En caso de que las aguas madres queden ligeramente verdes y de pH neutro, se ajusta el pH a 9 y se realiza una nueva filtración, para asegurar que todo el cromo sea transferido al precipitado.



Figura 12 – Aguas madres verdosas obtenidas después de la primera filtración (izquierda) y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ húmedo (derecha).

El $\text{Cr}(\text{OH})_3$ es transferido a un vaso de precipitado y disuelto con 40 mL de H_2SO_4 cc. El papel filtro y embudo son lavados cuidadosamente con H_2SO_4 1M para asegurar la total transferencia del precipitado. Una vez más, se obtiene un precipitado blanco que no se logra disolver aun a pH 1 (ver Figura 13). Se filtra la solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ para separar el precipitado blanco. Se mide el volumen de las soluciones producidas y se preparan las diluciones necesarias para poder determinar el contenido de cromo total con el método de FAAS.



Figura 13 – Solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ obtenida, con el precipitado blanco en el fondo (izquierda). Precipitado blanco lavado y seco (derecha).

2. 12 Recuperación de cromo mediante el uso de los baños de curtido de la fábrica y agentes precipitantes de grado industrial

Para comparar la eficiencia del proceso de recuperación bajo condiciones reales que se utilizan en industria, se realiza una recuperación de cromo sobre 350 mL de muestra S4 M003, usando los siguientes agentes precipitantes:

- soda cáustica en escamas, marca El Rey, y
- cal hidratada en polvo, obtenida de la fábrica de curtido.

El proceso se hace de manera análoga a las recuperaciones descritas previamente, por lo que se detallan solo las diferencias y detalles más saltantes. Se mide el volumen de las aguas madres y soluciones de cromo recuperado y se prepara las diluciones necesarias para determinar el contenido de cromo en cada solución con el método de FAAS. Todas las soluciones se ajustan a pH 1 – 2 para ser almacenadas en recipientes de vidrio en la refrigeradora.

2. 13 Análisis de la eficiencia de curtido con las soluciones de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ producidas

2.13. 1 Curtido con el cromo recuperado bajo condiciones de laboratorio

Las soluciones de cromo recuperado deben poder utilizarse para curtidos dentro del proceso productivo de la empresa. Se quiso determinar si las soluciones obtenidas en el laboratorio son capaces de producir cueros de calidad análoga a aquellos producidos con los baños de cromo de la fábrica. De tal forma, se realizó el proceso de curtido a nivel de laboratorio con las siguientes soluciones:

- 170 mL de cromo de 9829 ppm, preparado con el cromo recuperado a partir de S1 M003, durante una recuperación con lentejas de NaOH. La solución original de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ tiene una concentración de 27 732,8 ppm y se hizo la dilución necesaria para ajustar la concentración a 9829 ppm. pH inicial = 1; y
- 170 mL de S1 M001, muestra color azul, pH inicial = 2, concentración de cromo 9829 ppm.

Se ajusta el pH de los baños a 2 – 3 utilizando NaOH 6,25 M y se guardan en la refrigeradora por la noche.

Se trabaja con piel de ovino ya piquelada. Se cortan dos pedazos de aproximadamente 10 cm x 10 cm, con un grosor parecido y de la misma zona dentro de la piel del animal. El día del curtido se coloca cada pedazo de piel en su vaso respectivo. Por razones de tiempo, las soluciones y los pedazos de piel se usan a los 5 minutos de haberse retirado de la refrigeradora, por lo que no comienzan a temperatura ambiente (comenzar con una solución muy fría puede afectar la velocidad de difusión del cromo hacia la piel, alterando la eficiencia del curtido). Se lleva a cabo el proceso según la secuencia detallada en la Tabla 14 y los cueros que se producen tienen color celeste, como se muestra en la Figura 14.

Tabla 14 – Descripción del proceso de curtido de pieles a nivel de laboratorio

Piel A, con la solución de cromo recuperado	Piel B, con la solución S1 M001
Primera etapa – Curtido Las pieles se dejan remojando en los baños de cromo, bajo agitación constante por 2 horas.	
Solución color verde Ti = 9°C, Tf = 20°C pH = 2 – 3	Solución color azul Ti = 11°C, Tf = 20°C pH = 2 – 3
Segunda etapa – Basificado Después de las 2 horas iniciales, se añade NaHCO ₃ en polvo hasta alcanzar pH 4. Se mantiene la agitación por 8 horas.	
Tf = 27°C pH = 3	Tf = 27°C pH = 3
Una vez terminado el basificado, las pieles son retiradas de sus baños y lavadas con agua desionizada, para no añadir ningún ion que pueda alterar su calidad. Son guardadas en una bolsa tipo zip loc, a temperatura ambiente. Los baños agotados son guardados en la refrigeradora para su posterior análisis.	



Figura 14 – Pieles de ovino piqueladas utilizadas durante el curtido (izquierda) y pieles ya curtidas (derecha)

2.13. 2 Curtido con el cromo recuperado con reactivos de grado industrial

El curtido se realiza en vasos de precipitado de 250 mL, con las soluciones detalladas en la Tabla 15.

Tabla 15 – Parámetros iniciales del curtido a nivel de laboratorio, a partir del cromo recuperado con reactivos de grado industrial

Vaso 1	Vaso 2	Vaso 3
82,4 mL de solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (recuperada con soda cáustica como agente precipitante, a partir de 350 mL de S4 M003)	81,5 mL de solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (recuperada con cal como agente precipitante, a partir de 350 mL de S4 M003)	100 mL de muestra S4 M002
Concentración inicial = 8266,3 ppm.	Concentración inicial = 8502,2 ppm.	Concentración inicial = 5080.0 ppm
pH inicial = 0	pH inicial = 0	pH inicial = 3

Se ajusta el pH de todas las soluciones a 2 – 3 utilizando NaOH 6,25 M. Se cortan pedazos de piel de ovino en piquel de aproximadamente 20 g procurando que todos los pedazos tengan grosores parecidos. Las pieles se insertan en los vasos correspondientes y se empieza el curtido, dejando agitar por dos horas para que el cromo penetre en ellas.

Se toman alícuotas de 1 mL de los baños de curtido al inicio y final de las dos horas, haciendo las diluciones correspondientes para medir la concentración de cromo en los baños. Después de las dos horas iniciales de curtido, todos los baños están a pH 3. Para la etapa de basificado se añaden cristales de NaHCO_3 hasta que el pH llega a 4. Se deja agitar por 8 horas más tras lo cual se detiene la agitación y las pieles se retiran de los vasos de precipitados. Las pieles ya no se lavan con agua destilada, sino que son guardadas en vasos de precipitados y tapadas con *Parafilm*® hasta su posterior análisis de encogimiento. El aspecto de los cueros producidos se puede ver en la Figura 15.

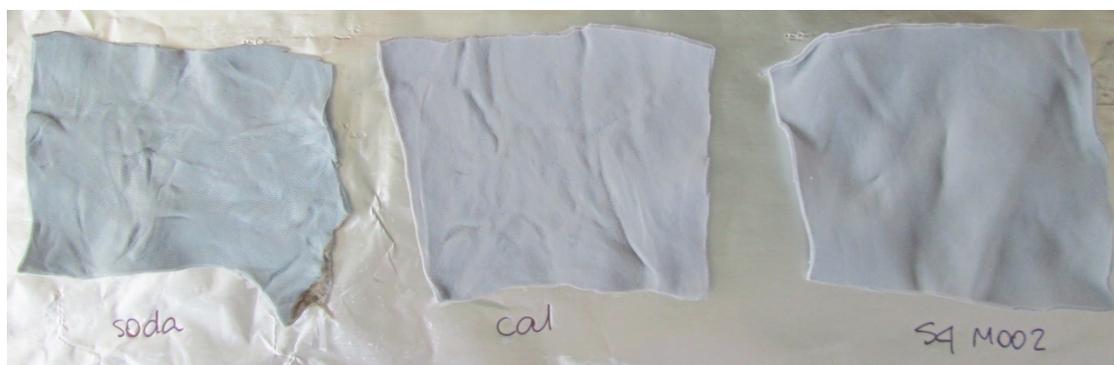


Figura 15 – Cueros producidos durante el curtido con el cromo recuperado a partir de los reactivos de grado industrial

Se toman alícuotas de los baños agotados para determinar la concentración final de cromo. Los baños correspondientes al vaso 1 y 2 terminan en pH 3 y de color azul intenso. Los baños del vaso 3 terminan a un pH de 4 y de color azul más claro.

2.13. 3 Prueba de encogimiento del cuero

Para comprobar la calidad del cuero producido se debe hacer una prueba de encogimiento, esperando que el cuero no encoja más de 5% respecto a su área inicial. Esta prueba fue llevada a cabo según las instrucciones del empresario. Inicialmente se traza el área de un pedazo de cuero sobre una hoja de papel bond. Luego, este pedazo se sumerge por 1 minuto en agua potable hirviendo (95 – 98°C). Se seca el cuero y se vuelve a trazar su área sobre una hoja de papel bond. Se determina el cambio de masa del papel, proporcional al cambio de área después del calentamiento. Se determina el porcentaje de encogimiento de la piel como un indicador de la calidad del curtido. Este procedimiento se realiza para una muestra de piel curtida en la empresa y para las pieles curtidas en el laboratorio. Las condiciones que se utilizaron para curtir cada una de estas pieles se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16 – Parámetros utilizados durante el curtido de los cueros según la prueba de encogimiento

Concentración de Cr en baños de curtido (ppm)	Tipo de baños de curtido	Muestra de procedencia del cromo
9829	Cromo recuperado como $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ con lentejas de NaOH	S1 M003
9829	Baños obtenidos de la fábrica	S1 M001
8266	Cromo recuperado como $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ con soda cáustica	S4 M003
8505	Cromo recuperado como $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ con cal	S4 M003
5080	Baños obtenidos de la fábrica	S4 M002

2. 14 Determinación de carbono orgánico e inorgánico

Este método es una adaptación del Standard Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils pues no se cuenta con una guía estándar para las muestras de curtido.³⁰ Este análisis fue realizado inicialmente para ayudar a determinar la composición del precipitado blanco originado durante las recuperaciones de cromo, pues a la fecha no se contaba con el equipo de fluorescencia de rayos X. Luego se amplió el análisis a otras muestras de manera exploratoria.

Cada muestra a utilizar se seca a 105°C en el horno por una hora. El crisol de porcelana a utilizar se seca de la misma forma. Ambos son llevados a un desecador para que enfríen, se trasvasa la muestra al crisol y ambos se pesan en balanza analítica.

Para la determinación de carbono orgánico, la muestra dentro del crisol fue calentada en la mufla a 450 – 500 °C por una hora (ver Figura 16). Se deja enfriar y se pesa, tras lo cual se vuelve a calentar a la misma temperatura por una hora más y se vuelve a pesar. Se repite esta operación hasta que se llega a una masa constante.

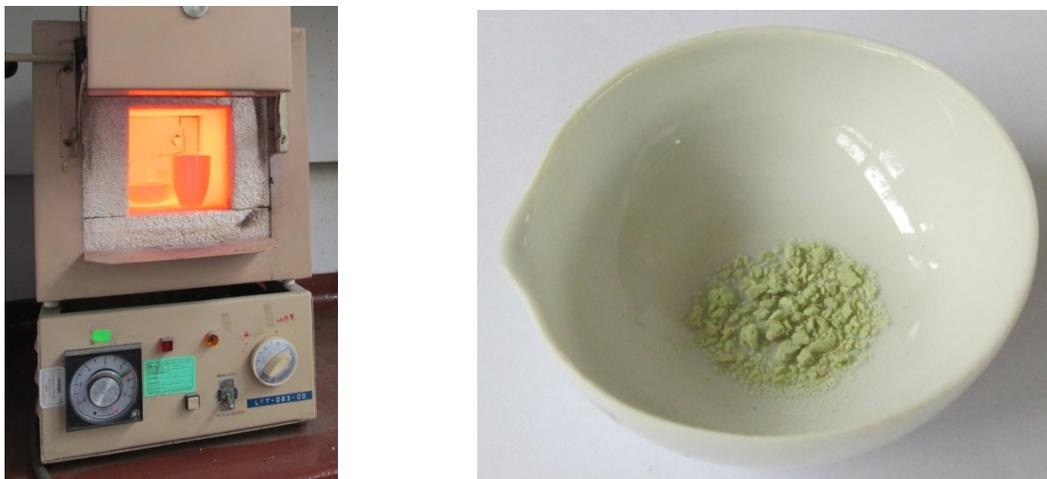


Figura 16 – Mufla donde se realizó el análisis de pérdida de masa por ignición (izquierda). Crisol con muestra (derecha)

Para la determinación de carbono inorgánico se repite la operación previamente descrita, pero a 800°C. En algunas muestras, después de haber sido calentadas a 800°C todavía queda materia sin calcinar. Entonces, estas se llevan a 950°C y después son pesadas.

Las muestras analizadas son las siguientes:

- Precipitado blanco obtenido después de disolver el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ durante la recuperación de cromo con los siguientes agentes precipitantes:
 - o $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
 - o Soda cáustica
 - o Cal hidratada
- Piel en piquel
- Cuero curtido en el laboratorio con la solución de cromo recuperado a partir de la muestra S1 M003.
- Cuero curtido en el laboratorio con la muestra S1 M001
- Cuero curtido en la fábrica

2. 15 Determinación de la composición del precipitado blanco

Se realizó un análisis de fluorescencia de rayos X para determinar la composición del precipitado blanco obtenido durante las recuperaciones de cromo.

Los precipitados blancos a analizar ya habían sido lavados con agua acidificada y habían sido secados en un desecador. Se analizaron dos precipitados: el primero fue analizado directamente, mientras que el segundo había pasado previamente por una calcinación hasta 950°C durante el análisis de carbono orgánico e inorgánico.

Las muestras en forma de polvo fueron espolvoreadas sobre un recipiente hueco sellado en un extremo por un film transparente de prolono. Se analizaron con un equipo de fluorescencia de rayos X (modelo Tracer III-SD, marca Bruker), el cual estaba equipado con un tubo de Rh y un detector SDD (resolución 145 eV). Los análisis se hicieron a 15 kV, 26 mA y un tiempo de medida de 30 segundos. Primero se realizó un blanco sobre el recipiente con prolono y después se midió el recipiente con cada muestra.

2. 16 Parámetros que afectan la velocidad de sedimentación del precipitado

Para determinar las mejores condiciones de precipitación y sedimentación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se realizan diferentes pruebas variando diferentes parámetros.

2.16. 1 Efecto del diferente tipo de agente precipitante: NaOH vs $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Se prepara una solución de 5 000 ppm de cromo a partir de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (pH inicial 2) y 100 mL de esta se llevan a pH 9 utilizando lentejas de NaOH bajo agitación constante. En otros 100 mL de solución se repite esto utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en polvo. Se agita la suspensión de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ para homogeneizarla y se vierte 40 mL en tubos de precipitado. Se monitorea el progreso de la sedimentación a lo largo de 6 horas y finalmente después de 4 días, según se muestra en la Figura 17.

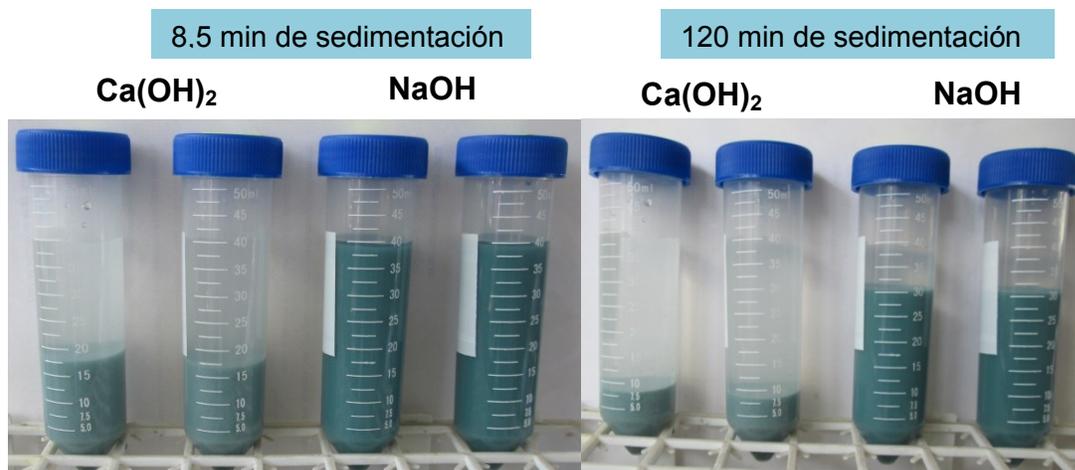


Figura 17 – Tubos de centrifuga con 40 mL de suspensión de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, habiéndose utilizado NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agentes precipitantes.

2.16. 2 Efecto de la concentración de cromo

Se utiliza el reactivo de curtido obtenido de la fábrica, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, el cual, según análisis previos, contiene 18,9% de cromo (p/p). Se disuelve la masa necesaria de reactivo con agua ácida (1,5 mL de HNO_3 cc por cada litro de agua destilada) y agua destilada para preparar soluciones con concentraciones de 1000 a 8000 ppm, con intervalos de 1000 ppm. Todas las soluciones tuvieron un pH inicial de 3 – 4.

Cada solución se precipita con la cantidad necesaria de NaOH 6,25 M, hasta que todas llegan a pH 9. Se agita cada suspensión de precipitado y se vierte 40 mL a tubos de centrifuga. Se observa el progreso de sedimentación en diferentes momentos en el tiempo durante 24 horas.

2.16. 3 Efecto de la temperatura

Se prepara una solución de 4000 ppm de cromo a partir del reactivo de curtido obtenido de la fábrica, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$. Se precipita el cromo con soda cáustica marca El Rey hasta llevar la suspensión de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a pH 9. Se vierte 40 mL de la suspensión a tubos de precipitado, los cuales son después calentados en baños de agua a 40, 60 y 100°C por un lapso de 1 a 3 horas, según se muestra en la Figura 18.



Figura 18 – Baño de agua en donde se calentaron los tubos de centrifuga para estudiar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de compactación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$

2.16. 4 Uso de diferentes agentes floculantes

Se precipita 300 mL de la muestra S1 M001 (concentración inicial de 9829 ppm de cromo) con una solución acuosa de soda cáustica, hasta pH 9. Se separa 50mL de la suspensión coloidal de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en 4 vasos de precipitados, añadiéndose los siguientes floculantes:

Vaso A: 1 g de FeCl_2

Vaso B: 1 g de FeCl_3

Vaso C: 1 g de AlCl_3

Vaso D: control

Se agita los contenidos de los vasos de precipitados por un minuto y luego se deja sedimentar, según se muestra en la Figura 19.



Figura 19 – Suspensión coloidal recién agitada de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, con diferentes coagulantes.

3. RESULTADOS

3.1 Concentración de cromo en el baño de curtido

Inicialmente se determinó la concentración de cromo total en las muestras de los baños de curtido por FAAS. Un ejemplo de una curva de calibración utilizada se muestra en la Figura 20 mientras que los resultados obtenidos para todas las muestras están resumidos en la

Tabla 17.

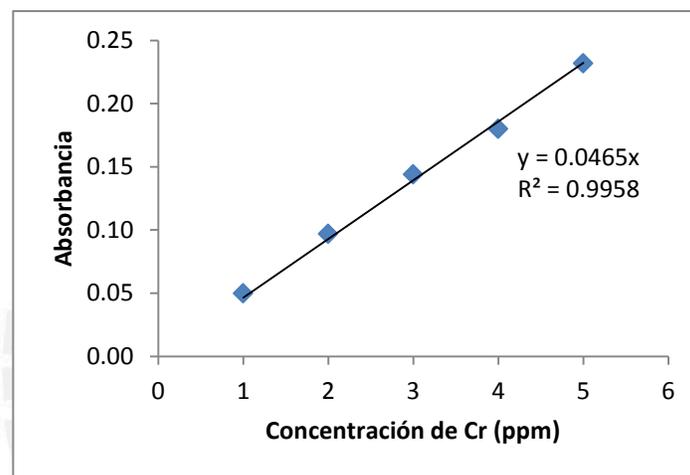


Figura 20 – Curva de calibración de cromo total, leída a $\lambda = 357,9$ nm

Tabla 17 – Concentración de cromo total en muestras de baños de curtido, en ppm

Serie	Fecha de muestreo	M001	M002	M003
S0	27-abr-12	4269,70 ± 29,89	3573,00 ± 25,01	1752,80 ± 12,27
S1	10-oct-12	9829,00 ± 196,58	9095,00 ± 181,90	5702,80 ± 157,43
S2	25-abr-13	‡	7598,50 ± 540,37	4203,40 ± 588,23
S3	02-may-13	1566,37 ± 162,31	4002,19 ± 479,93	1608,32 ± 132,65
S4	11-may-13	3211,63 ± 191,02	5080,45 ± 192,51	2404,70 ± 70,75

La concentración de cromo (VI) fue determinada por el método de UV-VIS y con adición interna de estándar de 5 ppm, preparado a partir de $K_2Cr_2O_7$. Con los resultados

‡ La serie S2 corresponde a un muestreo nocturno hecho por el técnico de curtido. La muestra S2 M001 fue tomada erróneamente, por lo cual no fue analizada. El agua de esta muestra era color amarillo claro, presumiblemente correspondiente al agua del piquelado.

se pudo trazar gráficas de absorbancia *versus* masa de cromo (VI) añadido, como se muestra en la Figura 21.

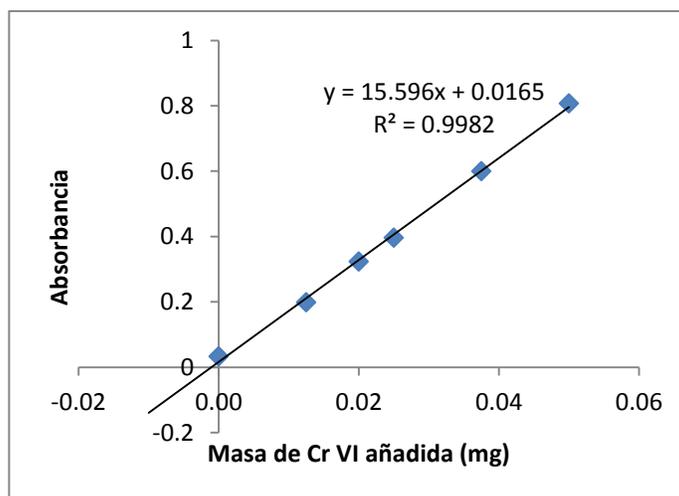


Figura 21 – Gráfica obtenida con el método de adición estándar en S4 M001, para la determinación de cromo VI ($\lambda = 540\text{nm}$)

El método de UV-VIS 3500-Cr B descrito en el Standard Methods of Water and Wastewater tuvo que ser modificado para las muestras de baños de curtido pues estas contenían una muy alta concentración de cromo total (de 1 500 a 10 000 ppm) y el cromo (III) disponible competía con el cromo (VI) por acomplejar a la DFC.

Las primeras determinaciones de cromo (VI) no fueron exitosas pues la señal del cromo (III) interfirió con la del complejo DFC-Cr(VI), según se muestra en la Figura 22. Ya que el pico de cromo (III) a 576 nm interfiere con la señal a 542 nm del complejo DFC-Cr(VI), al realizarse los análisis de cromo (VI) en los baños de curtido debió restarse la absorbancia del cromo (III), sin embargo en dichos análisis no se realizó este proceso. Tanto la corrección de la absorbancia del cromo (III) como el uso de una mayor cantidad de DFC para que esta acompleje a todo el cromo presente se empezó a llevar a cabo correctamente cuando llegaron las muestras de la serie S4. Es por esto que sólo se tienen resultados de cromo (VI) para esta serie, según se muestran en la Tabla 18.

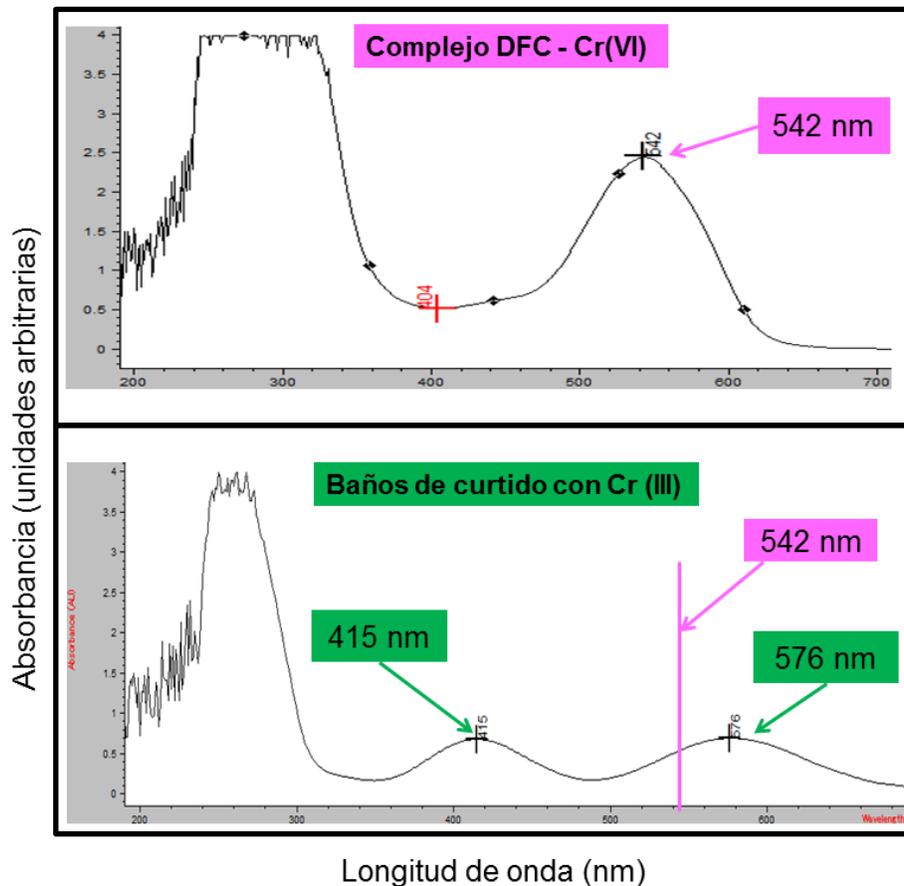


Figura 22 – Espectros UV del complejo DFC-Cr(VI) y de una muestra de baños de curtido con cromo (III)

Tabla 18 – Concentraciones de cromo (VI) y cromo total en las muestras de baños de curtido, serie S4

Muestra	Cr VI (ppm)	Concentración Cr total (ppm)	Cr VI / Cr total (%)
S4 M001	1,06	3211,63	0,03
S4 M002	0,83	5080,45	0,02
S4 M003	0,39	2404,70	0,02

3.2 Concentración de cromo en agua de las canaletas

La muestra de efluentes globales de la fábrica, recogida de las canaletas, fue analizada para determinar la concentración de cromo total y (VI), obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 19.

Tabla 19 – cromo total y cromo (VI) en la muestra de efluentes tomada de las canaletas

Aspecto	Muestra muy turbia con apariencia ligeramente lechosa y cierto color celeste verdoso. Fuerte olor a sulfuros. pH recepción = 7 Aun a pH 1 seguía turbia.		
Concentración (ppm)	Cr total	12,81 ± 0,10	CV = 0,78 Factor de dilución = 10
	Cr VI	0,4043 ± 0,0004	Puntos en la curva = 5 R ² = 0,8501, 0,8953
Porcentaje de Cr (VI)/ Cr total (%)	3,16		

3.3 Contenido de cromo en las sales de curtido utilizadas en la fábrica

La fábrica no solo curte sus propios cueros sino que también proporciona servicio a terceros. La empresa utiliza Cr(OH)SO₄ como la principal sal de curtido y esta sal puede provenir de diferentes proveedores y diferentes lotes. Se determinó por FAAS que la sal proporcionada contiene un **18,9 ± 0,5% de cromo (p/p)**, cuando según su formulación, debería contener 31,5% de cromo (p/p).

Se preparó un efluente artificial de curtido según la receta del empresario: *En base a la masa de pieles utilizada se añadió 100% de agua y 7% de Cr(OH)SO₄. Asumiendo 100 g de piel, se preparó una solución con 100g de agua destilada y 7 g de Cr(OH)SO₄. Se determinó que la concentración de cromo total en este preparado fue 12366 ± 323 ppm.*

3.4 Balances de masa de las recuperaciones de cromo

Los balances de masa fueron realizados según la secuencia descrita en la Figura 23. Se determinó la concentración de cromo total y el volumen de las muestras resaltadas en rojo. Luego se utilizó la siguiente fórmula para calcular la masa de cromo contenida en cada muestra:

$$\begin{array}{rcc} \text{Masa de cromo} & = & \text{Concentración de Cr} \times \text{Volumen} \\ (\text{mg}) & & (\text{mg/L}) \quad (\text{L}) \end{array}$$

Para el balance de masa se asume que el 100% de cromo es aquel contenido en los baños agotados M003, pues esta es la solución de donde se inicia la recuperación de cromo. En la Figura 23 esta cantidad de cromo ha sido denominada “Cr inicial”. Después del proceso de recuperación se obtienen 2 soluciones principales: las aguas madres que ya deberían estar “limpias” de cromo y la solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ que contiene el cromo recuperado. Cualquier masa de cromo que no se encuentre en ninguna de estas dos soluciones será considerada como pérdida. De esta forma el balance de masa cumple la siguiente ecuación:

$$Cr_{\text{inicial}} = Cr_{\text{recuperado}} + Cr_{\text{aguas madres}} + Cr_{\text{pérdidas}}$$

Asimismo, el porcentaje de recuperación fue calculado según la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de recuperación} = \frac{Cr_{\text{recuperado}}}{Cr_{\text{inicial}}} \times 100$$

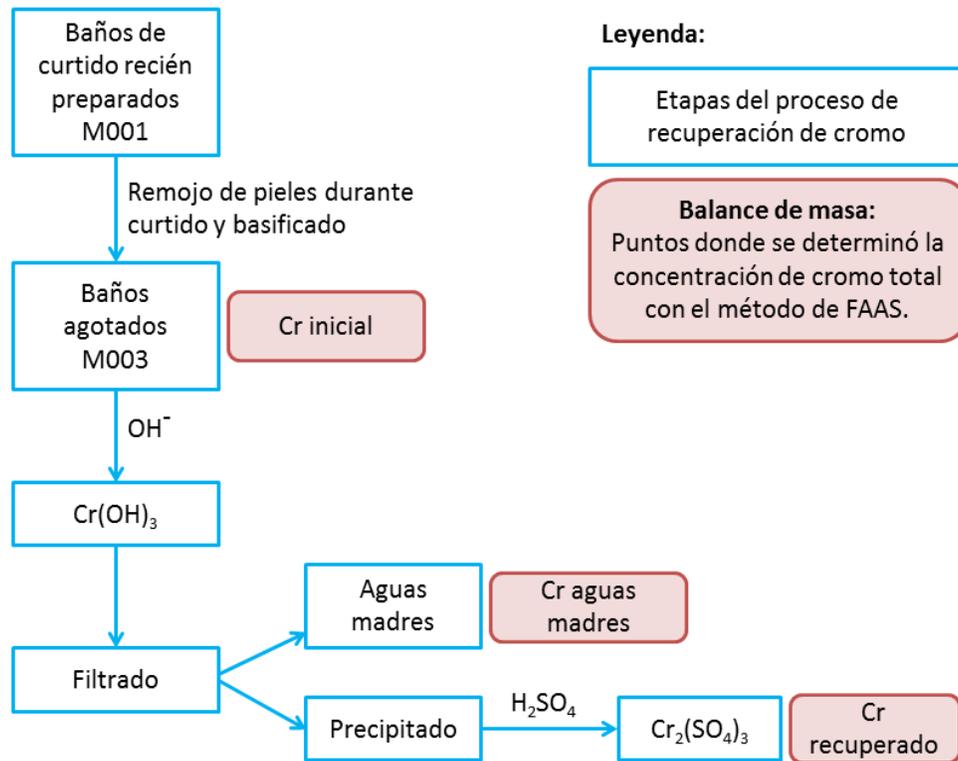


Figura 23 – Secuencia de trabajo utilizada en los balances de masa de las recuperaciones de cromo

Luego de la recuperación de cromo con los baños de curtido artificiales de 5000 ppm y utilizando agentes precipitantes de alta pureza, se hizo el balance de masa mostrado en la Tabla 20.

Tabla 20 – Balance de masa de la recuperación de cromo bajo condiciones ideales de laboratorio

	NaOH				Ca(OH) ₂			
	Volumen (mL)	Cr (ppm)	Masa de Cr (mg)	Cr (%)	Volumen (mL)	Cr (ppm)	Masa de Cr (mg)	Cr (%)
Baños de curtido artificiales	150,0	4947,4 ± 29,8	742,1 ± 4,5	100,0	150,0	4947,4 ± 29,8	742,1 ± 4,5	100,0
Solución de Cr ₂ (SO ₄) ₃	40,0	18105,3 ± 148,9	724,2 ± 6,0	97,6	66,0	11105,3 ± 74,4	732,9 ± 4,9	98,8
Aguas madres	177,0	0,59 ± 0,01	0,100 ± 0,002	0,01	187,0	0,36 ± 0,01	0,100 ± 0,003	0,01
Pérdida			17,8	2,4			9,1	1,2

En la Tabla 21 se muestra el balance de masa obtenido durante la recuperación de cromo en 300 mL de la muestra S1 M003, habiéndose utilizado NaOH P.A. como agente precipitante. Esta recuperación ejemplifica un método utilizando una muestra de curtido real y un agente precipitante de grado de laboratorio.

Tabla 21 – Balance de masa de la recuperación de cromo con la muestra S1 M003 y NaOH como agente precipitante

Muestra	Volumen (mL)	Cr (ppm)	Masa de Cr (mg)	Cr (%)
Baños de curtido S1 M003	300	5702,80 ± 157,43	1710,8 ± 47,2	100
Solución de Cr ₂ (SO ₄) ₃	56,9	28731,75 ± 1818,21	1634,8 ± 103,5	95,6
Aguas madres	278,4	18,22 ± 0,57	5,1 ± 0,2	0,3
Pérdida			70,9	4,1

Para comparar la eficiencia del proceso de recuperación bajo condiciones reales también se realizó una recuperación de cromo sobre la muestra S4 M003, usando soda cáustica y cal hidratada como agentes precipitantes. El balance de masa de esta recuperación se muestra en la Tabla 22. Se hizo una recuperación adicional sobre la muestra S1 M003 utilizando soda cáustica, según se muestra en la Tabla 23.

Tabla 22 - Balance de masa de la recuperación de cromo con la muestra S4 M003 y agentes precipitantes de grado industrial

	Soda				Cal			
	Volumen (mL)	Cr (ppm)	Masa de Cr (mg)	Cr (%)	Volumen (mL)	Cr (ppm)	Masa de Cr (mg)	Cr (%)
Baños de curtido S4 M003	350,0	2404,70 ± 70,75	841,6 ± 24,8	100,0	350,0	2404,70 ± 70,75	841,6 ± 24,8	100,0
Solución de Cr ₂ (SO ₄) ₃	83,4	8266,29 ± 176,06	689,4 ± 14,7	81,9	83,5	8502,21 ± 246,89	709,9 ± 20,6	84,4
Aguas madres	382,0	18,87 ± 1,15	7,2 ± 0,4	0,9	438,0	49,90 ± 2,02	21,9 ± 0,9	2,6
Pérdida			145,0	17,2			109,9	13,1

Tabla 23 - Balance de masa de la recuperación de cromo con la muestra S1 M003 y soda como agente precipitante

Muestra	pH	Volumen (mL)	Cr (ppm)	Masa de Cr (mg)	Cr (%)
Baños de curtido S1 M003	3	50,0	5702,8 ± 157,4	285,1 ± 7,9	100,0
Solución de Cr ₂ (SO ₄) ₃	1	4,9	48250,0 ± 4596,2	236,4 ± 22,5	82,9
Aguas madres	4	44,0	17,8 ± 1,4	0,80 ± 0,06	0,3
Pérdida				47,9	16,8

3. 5 Análisis de la eficiencia de curtido con las soluciones de Cr₂(SO₄)₃ producidas

Se llegó a curtir varios pedazos de piel en el laboratorio, siguiendo la secuencia de pasos indicados por el empresario. Para poder analizar la eficiencia del curtido se determinó el cambio de concentración de cromo en los baños durante el proceso, según se muestra en la Tabla 24. Esto dio una idea del porcentaje de cromo que fue absorbido por cada piel.

Tabla 24 – Concentración de cromo de los baños de curtido durante el curtido de pieles en el laboratorio

Tiempo de proceso (h)	Concentración de Cr (ppm)			Cambio en concentración de Cr (%)
	0	2	10	
Cr ₂ (SO ₄) ₃ recuperado con soda	6736,8	6526,3	6315,8	6,3
Cr ₂ (SO ₄) ₃ recuperado con cal	7705,3	7094,7	6652,6	13,7
S4 M002	5080,4	4526,3	4105,3	19,2

También se determinó la calidad del cuero producido según el análisis de encogimiento tras calentar las pieles por 1 minuto en agua hirviendo. Durante este calentamiento las pieles siguieron perdiendo una cierta cantidad de cromo, lo cual fue evidenciado por el color ligeramente verdoso que obtuvo el agua de calentamiento, según se muestra en la Figura 24. Asimismo, se muestran las apariencias y porcentajes de encogimiento de los cueros en la Figura 25.



Figura 24 – Agua donde se realizó la prueba de encogimiento, (izquierda) y cuero antes y después de la prueba de encogimiento (derecha).

Cr₂(SO₄)₃ recuperado con soda



53,23 % encogimiento

Cr₂(SO₄)₃ recuperado con cal



19,24 % encogimiento

S4 M002



20,56 % encogimiento

Cuero curtido en la fábrica



0,96 % encogimiento

Figura 25 – Cueros curtidos en el laboratorio con diferentes soluciones de cromo

El encogimiento también produjo ciertos dobleces y arrugas en algunas pieles, como aquellas curtidas con el Cr₂(SO₄)₃ recuperado con soda y cal. El cuero curtido en la fábrica tuvo un porcentaje sumamente bajo de encogimiento (0,96%) que cumplió con los estándares de calidad requeridos, pues se aceptan los cueros con menos de 5% de encogimiento. Los porcentajes de encogimiento para todas las pieles curtidas en el laboratorio se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25 – Resultados de la prueba de encogimiento de cuero

Solución curtiente	Concentración inicial de baños de curtido (ppm)	Porcentaje de encogimiento de cuero (%)	Pasó prueba de encogimiento
Cromo recuperado como $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ con pellets de NaOH a partir de S1 M003	9 829	6,38	No, por un porcentaje bajísimo.
S1 M001	9 829	17,99	NO
Cromo recuperado como $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ con soda cáustica	8 266	53,26	NO
Cromo recuperado como $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ con cal	8 505	19,64	NO
S4 M002	5 080	20,56	NO
Cuero curtido en la fábrica	12 366	0,96	SI

3. 6 Determinación de carbono orgánico e inorgánico

Se realizó un análisis de materia orgánica e inorgánica en diferentes muestras, cuyos resultados porcentuales se detallan en la Tabla 26.

Tabla 26 – Resultados de la determinación de materia orgánica e inorgánica

Muestra	Porcentaje (%)		
	Pérdida de masa a 450°C	Pérdida de masa a 850°C	Cenizas
Precipitado blanco durante recuperación con soda	9,4 ± 2,0	0,6 ± 0,1	90,0 ± 2,1
Precipitado blanco durante recuperación con cal	11,3	0,5	88,2
Precipitado blanco durante recuperación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	17,2		82,8
Piel en piquel	92,8 ± 0,9	4,3 ± 1,0	2,9 ± 0,1
Cuero curtido en la fábrica	72,0	7,4	20,7
Cuero curtido en lab, con $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ a partir de S1 M003	92,3	0,6	7,6
Cuero curtido en lab, con S1 M001	94,1	0,2	5,8

3.7 Determinación de la composición del precipitado blanco

Mediante el análisis de fluorescencia de rayos X del primer precipitado blanco, se obtuvo el espectro mostrado en la Figura 26, en el cual se identificaron los picos correspondientes a calcio, azufre y cromo. Los picos de calcio y azufre son de alta intensidad mientras que el pico de cromo tiene una mínima intensidad ya que hubo una muy pequeña cantidad de cromo en la muestra del sólido blanco. La presencia de calcio y azufre permiten concluir que el sólido es efectivamente sulfato de calcio. No se muestra el espectro de la segunda muestra pues resultó ser idéntico al de la primera.

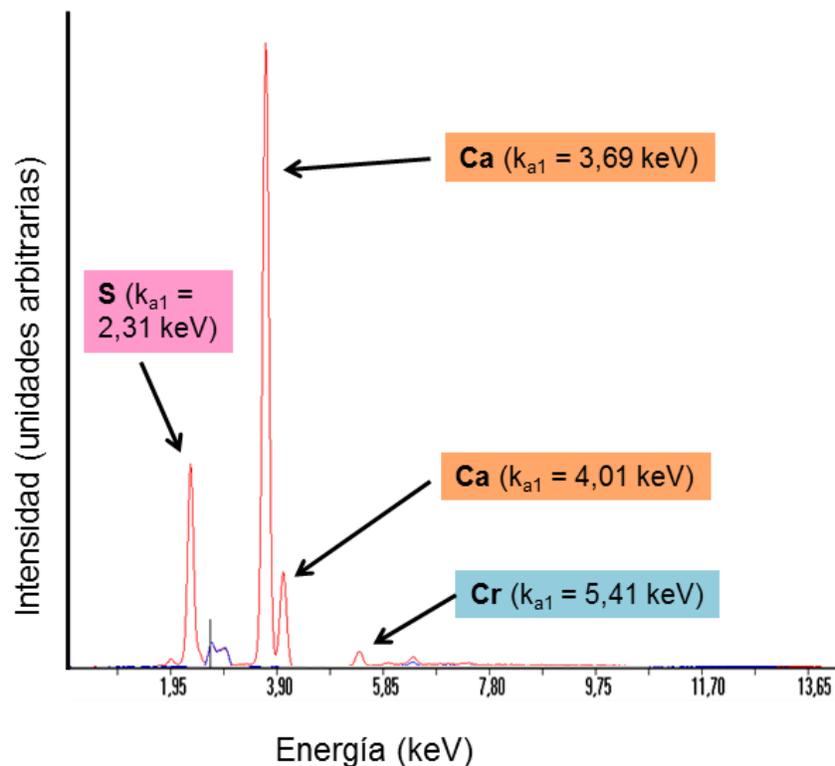


Figura 26 – espectro del análisis de fluorescencia de rayos X sobre la muestra de precipitado blanco

3. 8 Parámetros que afectan la velocidad de sedimentación del precipitado

3.8. 1 Efecto de diferente tipo de agente precipitante: NaOH vs Ca(OH)₂

Se realizó un estudio de sedimentación de Cr(OH)₃ precipitado con NaOH y Ca(OH)₂. Los volúmenes del precipitado a lo largo de 6 horas y luego de 4 días se muestran en la Tabla 27.

Tabla 27 – Comparación de la sedimentación de Cr(OH)₃ al usarse NaOH y Ca(OH)₂ como agentes precipitantes

Tiempo (min)	Volumen de la suspensión (mL)							
	NaOH				Ca(OH) ₂			
	A	B	Promedio	Desviación estándar	A	B	Promedio	Desviación estándar
0,0	40,0	40,0	40,0	0,0	40,0	40,0	40,0	0,0
0,5	40,0	40,0	40,0	0,0	38,0	38,0	38,0	0,0
1,0	40,0	40,0	40,0	0,0	36,5	36,5	36,5	0,0
1,5	40,0	40,0	40,0	0,0	35,0	34,5	34,8	0,4
2,0	40,0	40,0	40,0	0,0	32,5	32,0	32,3	0,4
2,5	40,0	40,0	40,0	0,0	31,0	30,0	30,5	0,7
3,0	40,0	40,0	40,0	0,0	29,0	28,0	28,5	0,7
3,5	40,0	40,0	40,0	0,0	27,5	26,0	26,8	1,1
4,5	40,0	40,0	40,0	0,0	25,0	23,0	24,0	1,4
6,0	40,0	40,0	40,0	0,0	22,0	21,5	21,8	0,4
7,0	39,9	39,9	39,9	0,0	20,0	18,0	19,0	1,4
8,5	39,9	39,9	39,9	0,0	16,0	17,5	16,8	1,1
10,0	39,9	39,9	39,9	0,0	16,0	17,5	16,8	1,1
10,5	39,8	39,8	39,8	0,0	17,0	16,0	16,5	0,7
47,0	36,0	36,0	36,0	0,0	9,0	9,0	9,0	0,0
120,0	30,0	30,0	30,0	0,0	8,0	8,0	8,0	0,0
180,0	27,5	27,5	27,5	0,0	8,0	8,0	8,0	0,0
360,0	25,0	25,0	25,0	0,0	7,5	7,5	7,5	0,0
5760	20,0	20,0	20,0	0,0	7,5	7,5	7,5	0,0

3.8. 2 Efecto de la concentración de cromo

Para estudiar si la concentración inicial de cromo en la solución a precipitar afectaba la velocidad de sedimentación, se realizaron pruebas con concentraciones de cromo de 1000 a 8000 ppm. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 28 y Tabla 29. Los análisis fueron realizados por duplicado.

Tabla 28 – Sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ producido a partir de soluciones con concentraciones iniciales de cromo de 1000 a 8000 ppm

Tiempo (min)	Volumen de la suspensión (mL)							
	Concentración (ppm)							
	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000
0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0
5	36,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0
20	27,3 ± 0,4	39,0 ± 0,0	39,5 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0
30	22,8 ± 0,4	38,5 ± 0,7	39,0 ± 0,0	39,5 ± 0,0	40,0 ± 0,0	39,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0	40,0 ± 0,0
40	18,5 ± 0,7	37,8 ± 0,4	38,0 ± 0,0	39,0 ± 0,0	39,5 ± 0,0	38,0 ± 0,0	39,5 ± 0,0	40,0 ± 0,0
90	13,5 ± 0,7	34,5 ± 0,7	35,3 ± 0,4	37,3 ± 0,4	38,0 ± 0,0	36,5 ± 0,7	38,5 ± 0,7	39,5 ± 0,0
120	12,8 ± 0,4	32,8 ± 0,4	34,8 ± 0,4	36,3 ± 0,4	37,5 ± 0,0	35,0 ± 0,0	37,8 ± 0,4	39,0 ± 0,0
1440	11,0 ± 0,0	25,0 ± 0,0	25,0 ± 0,0	29,5 ± 0,7	30,5 ± 0,7	29,0 ± 1,4	30,5 ± 0,7	33,0 ± 0,0

Tabla 29 – Porcentaje de sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ producido a partir de soluciones con concentraciones iniciales de cromo de 1000 a 8000 ppm

Tiempo (min)	Porcentaje de sedimentación (%)							
	Concentración (ppm)							
	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	31,9	2,5	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	43,1	3,8	2,5	1,3	0,0	2,5	0,0	0,0
40	53,8	5,6	5,0	2,5	1,3	5,0	1,3	0,0
90	66,3	13,8	11,9	6,9	5,0	8,8	3,8	1,3
120	68,1	18,1	13,1	9,4	6,3	12,5	5,6	2,5
1440	72,5	37,5	37,5	26,3	23,8	27,5	23,8	17,5

3.8. 3 Efecto de la temperatura

Para analizar el efecto de la temperatura en el ritmo de sedimentación del precipitado, se realizaron análisis por duplicado a temperaturas de 40, 60 y 100°C. Ya que los tubos de precipitado no resistían bien temperaturas de 100°C, este análisis solo se hizo por 1 y 2 horas. Los demás análisis se hicieron por un tiempo máximo de 3 horas pues no se quería extender el tiempo de calentamiento ya que aumentaría los costos energéticos. Los resultados se muestran en la Tabla 30.

Tabla 30 – Efecto de la temperatura en la sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Calentamiento		Volumen de la suspensión (mL)			Porcentaje de sedimentación (%)		
Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tiempo (días)			Tiempo (días)		
		1	2	6	1	2	6
40	1	22,5 ± 0,0	21,0 ± 0,0	17,5 ± 0,0	43,8	47,5	56,3
	2	22,8 ± 0,4	21,5 ± 0,0	17,8 ± 0,4	43,1	46,3	55,6
	3	24,0 ± 0,0	21,3 ± 1,8	18,5 ± 0,7	40,0	46,9	53,8
60	1	24,0 ± 0,0	22,5 ± 0,0	20,0 ± 0,0	40,0	43,8	50,0
	3	25,3 ± 0,5	22,9 ± 0,3	20,5 ± 0,6	36,9	42,8	48,8
100	1	21,5 ± 0,7	18,5 ± 0,7	16,8 ± 1,1	46,3	53,8	58,1
	2	20,5 ± 1,8	17,8 ± 0,7	16,0 ± 0,4	48,8	55,6	60,0

3.8. 4 Uso de diferentes agentes floculantes

Se añadió 1 g de diferentes agentes floculantes a 50 mL de suspensión coloidal de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (a partir de una solución de 9829 ppm de cromo). Los floculantes no tuvieron ningún efecto observable en el ritmo de sedimentación del precipitado, ya que fueron comparados con un experimento de control. Los resultados se muestran en la Tabla 31 y la Figura 27.

Tabla 31 – Resultados de la sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mediante el uso de diferentes agentes floculantes

Floculante	FeCl_2	FeCl_3	AlCl_3	Control
Efecto	Sedimentó igual que el vaso de control	Sedimentó igual que el vaso de control	Hubo muy poca sedimentación. Una parte del precipitado se redisolvió produciendo una franja de solución azul verdosa.	Sedimentación lenta, con poca compactación del precipitado

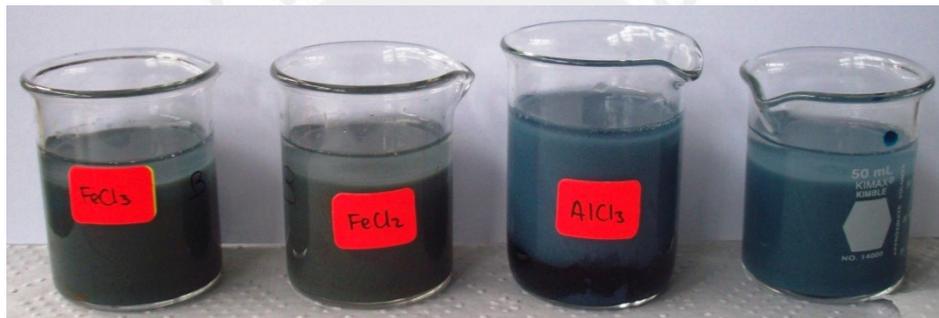


Figura 27 – Sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ con diferentes coagulantes.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Análisis de cromo total en las muestras de baños de curtido

Lo primero que se hizo con cada muestra de baños de curtido fue determinar su concentración total de cromo, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 17. Con esto se trazó la gráfica mostrada en la Figura 28 donde puede verse el cambio de la concentración de cromo con el avance del proceso de curtido. Para una serie dada, la muestra M001 corresponde a los baños de curtido recién preparados, que deben ser producidos añadiéndose un 100% de agua y 7% de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ respecto a la masa de pieles que se va a curtir. En el laboratorio se preparó una solución tipo M001 con la sal de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ brindada por el empresario y se determinó que estos baños artificiales tenían una concentración aproximada de cromo de $12\,366 \pm 323$ ppm, la cual sería la concentración que se esperaba encontrar en todas las muestras de M001. Sin embargo, como puede verse en la Figura 28, la única muestra que se acercó a este valor fue la S1 M001, mientras que las muestras M001 de las series S0, S3 y S4 tuvieron concentraciones mucho más bajas, en el rango de 1500 – 4300 ppm. Debe tenerse en cuenta que las muestras M001 deberían haber comenzado todas con una concentración de cromo muy parecida pues están hechas bajo una receta que mantiene siempre la misma proporción.

El hecho que todas las muestras M001 hayan comenzado con concentraciones de cromo tan distintas puede ser atribuido a la calidad y composición exacta de la sal de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$. En teoría esta debería tener un 31,5% de cromo (p/p) mientras que la sal que fue proporcionada por la Industria Peletera sólo tuvo un $18,9 \pm 0,5\%$ de cromo (p/p), el cual representa un 60% del valor teórico. La diferencia en el contenido porcentual de cromo se puede explicar si se consideran las sales de hidratación de la sal, ya que estas aguas también se incluyen en la masa molar de la sal. Asimismo, la empresa suele trabajar con sales provenientes de diferentes distribuidores, teniéndose así, sales con diferentes grados de hidratación, los cuales no son conocidos por la empresa. Adicionalmente a los curtidos realizados por la empresa, ésta también presta servicios a terceros, en donde tiene que utilizar las diferentes marcas y presentaciones de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ proveídos por los clientes. Nuevamente estas sales pueden tener diferentes grados de hidratación. Adicionalmente a esto, el tipo y tiempo de almacenamiento que se le da a los costales de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ pueden influir en el grado de humedad de la sal, ya que las fábricas de curtiembre operan en ambientes sumamente húmedos.

Para preparar los baños de curtido, el técnico agrega un 7% en peso de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ respecto al peso de las pieles a curtir. Ya que el grado de hidratación no se tiene en cuenta a la hora de preparar los baños de curtido, los técnicos podrán estar agregando la cantidad “necesaria” de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ sin darse cuenta que dentro de la masa añadida también están incluyendo las aguas de hidratación. De esta forma, la masa de sal añadida contendrá una menor cantidad de cromo de la necesaria, alterando así las concentraciones de cromo en los baños de curtido. La tarea de preparar los baños debidamente se ve dificultada desde la compra del $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ pues muchos distribuidores desconocen el grado de hidratación de su producto. Entonces, los diferentes grados de hidratación podrían ser los causantes de las diferentes concentraciones de cromo en las muestras tipo M001.

Se supone que en el caso de piel de ovino, el $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ se añade solamente al inicio del curtido, es decir, al preparar las muestras tipo M001. Entonces, las muestras tipo M002 y M003 deberían tener concentraciones de cromo menores ya que estarían más tiempo en contacto con las pieles, las cuales irían absorbiendo el cromo disponible. Este fue el caso de las series S0 y S1 que mostraron una disminución sostenida en el tiempo en la concentración de cromo. Sin embargo, en el caso de las series S3 y S4 se tuvo un aumento de concentración en las muestras M002.

Es importante mencionar que la serie S3 fue tomada de un curtido nocturno, por lo que no se pudo ir a muestrear directamente a la fábrica sino que el técnico encargado del curtido fue quien tomó las muestras. Cuando se vieron estas muestras por primera vez, tan sólo por el color se pudo notar que las concentraciones de cromo eran visiblemente más bajas a las esperadas. Asimismo, al analizar las concentraciones de cromo se pensó que había habido un error al etiquetar los frascos pues siempre se espera que la muestra M001 sea la más concentrada. Este hecho hizo que se pida una nueva serie de muestras, pero, al analizar la serie S4 se encontró el mismo patrón de aumento (de M001 a M002) y luego disminución (de M002 a M003) de la concentración de cromo. La única diferencia fue que las muestras de S4 fueron aproximadamente 1000 ppm más concentradas que las de la serie S3.

De la información recogida directamente del empresario sobre los diferentes tipos de curtido se encontró que las secuencias de adición de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ varían dependiendo del tipo de piel que se está curtiendo. Cuando se curten pieles de pecarí es normal añadir el $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ en dos lotes, lo cual explicaría el cambio en concentración en S3 y S4. Sin

embargo, las muestras obtenidas eran de cuando se trabajó con piel de ovino donde sólo debe haber una adición de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$. Se presume cambios en el proceso no notificados.

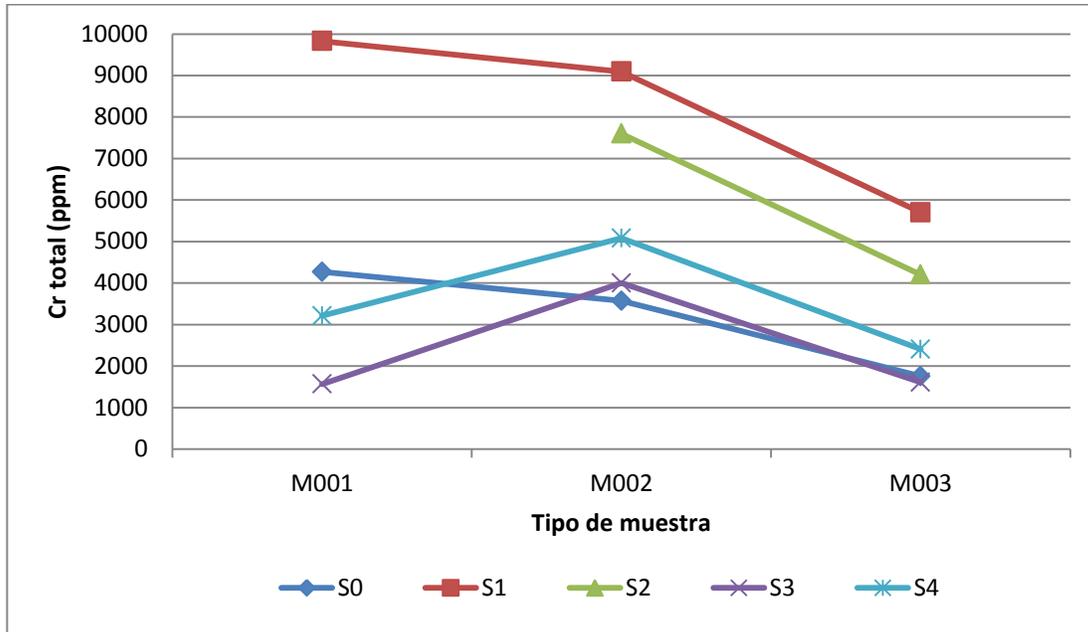


Figura 28 – Concentración de cromo en las muestras de baños de curtido

El hecho de no poder haber estado presente durante los muestreos de S2, S3 y S4 introduce una incertidumbre muy grande en las muestras pues no se puede asegurar con el más alto nivel de confianza que todas hayan sido tomadas en el tiempo adecuado del proceso o de la misma manera. No se puede asegurar que el balde de muestreo haya estado completamente limpio o seco a la hora de muestrear, y de no ser así, esto podría haber introducido agua u otras sustancias que afectarían la concentración de las muestras.

Es notoria la gran variabilidad entre las concentraciones de cromo en las diferentes series, lo que induce a pensar que no se puedan producir cueros con las mismas calidades ante semejantes variaciones en las condiciones de trabajo de la empresa. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la curtiembre es altamente artesanal y no hay una estandarización tan estricta con respecto al proceso global, por lo que cada técnico de curtido va variando ciertos parámetros según él mejor lo crea y según lo que su experiencia le indique.

4. 2 Análisis de cromo (VI)

Inicialmente el análisis de cromo (VI) se realizó haciendo una variante del método 3500-Cr B del APHA. Cuando se tuvo que trazar la curva de calibración no hubo problema en utilizar el método y se obtuvieron respuestas lineales buenas, según se muestra en la Figura 29, donde la curva de calibración tiene un R^2 de 0,997.

Las muestras de baños de curtido provenían de una matriz bastante compleja que no sólo contenía grandes cantidades de cromo (III) sino también otros iones de las etapas previas al curtido y algunos restos de materia orgánica. Por esto, se optó por no leer dichas muestras frente a la curva de calibración, ya que ésta última había sido preparada con los estándares de cromo (VI), los cuales al haber sido preparados con agua desionizada, tenían una matriz muy diferente al de las muestras. Por eso, se optó por hacer una adición interna de estándar de cromo (VI) a las muestras, de modo que se trace una curva de absorbancia *versus* masa de cromo (VI) añadido, y mediante una regresión lineal se pueda calcular la masa de cromo (VI) inicialmente en la muestra.

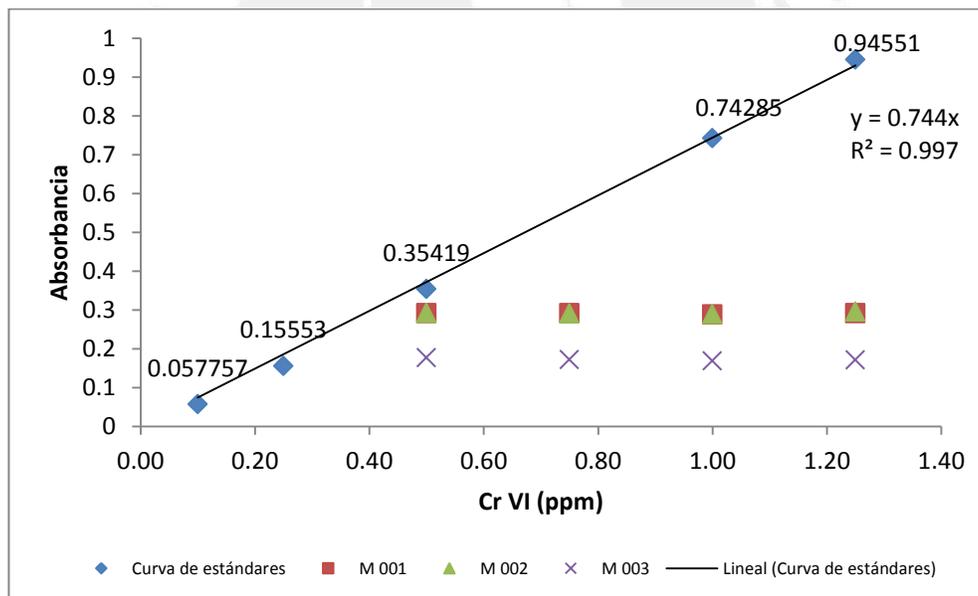


Figura 29 – Curva de calibración y resultados de método de adición estándar para medir cromo(VI)

Se hizo esto inicialmente para las muestras de la serie S1, donde se hicieron diluciones con $f = 100$ y adición interna de estándar de cromo (VI) de 5 ppm, de modo que las concentraciones de cromo (VI) estén en el rango de 0 a 1 ppm. Dichas soluciones

fueron tratadas con 2 mL de la solución indicadora de DFC y por el contenido de cromo (VI) deberían haber tenido una absorbancia creciente a 540 nm, semejante a la de la curva de calibración también mostrada en la Figura 29. Sin embargo, las soluciones de la serie S1 no mostraron ninguna respuesta lineal frente a la adición de estándar, por lo que no se pudo determinar la concentración de cromo (VI) en ellas. Este método se repitió un par de veces más, obteniéndose resultados similares.

Inicialmente se pensó que había habido algún error experimental o que quizás la DFC o algún otro reactivo había caducado o estaba impuro. Sin embargo la curva de calibración con los estándares de cromo (VI) fue hecha en el mismo mes y con la misma metodología, mostrando en este caso una respuesta lineal.

Después de varios cálculos se pensó que el cromo (III) de las muestras podía estar interfiriendo y acomplejándose con la DFC, de modo que quedaría menos indicador disponible para coordinar con el cromo (VI) añadido y dar una respuesta a 540 nm. Por esto se hizo una modificación en el método de UV-VIS en donde se calculó la concentración de cromo (III) en cada solución y se decidió añadir 1,2 de moles equivalentes de DFC respecto a los moles totales de cromo. De esta forma siempre quedaría un exceso de DFC para que reaccione con el cromo (VI) añadido.

Cuando se utilizó este método sí se obtuvieron respuestas lineales, como es evidenciado en la

Figura 21. Este gráfico muestra la absorbancia del complejo DFC-Cr(VI) *versus* la masa de cromo (VI) añadida y se supone que, incluso cuando no hay cromo (VI) añadido, debe haber absorbancia producida por el cromo (VI) propio de la muestra. Para determinar entonces la masa de cromo (VI) en la muestra, debe buscarse la masa que debería “restarse” para que ya no haya absorbancia.

Al utilizar este método, por falta de tiempo no se realizaron duplicados para cada muestra. Sin embargo, ya que se usó toda la regresión lineal (con 5 ó 6 puntos) para determinar la concentración de cromo (VI) en cada muestra, se podría usar el valor de R^2 de la regresión lineal como un indicador de la calidad de ejecución del análisis y del error de la determinación. Esta segunda modificación al método se hizo a tiempo sólo para analizar las muestras de la serie S4. No se pudo determinar el contenido de cromo (VI) para las series anteriores ya que las muestras tenían varias semanas de haber sido

tomadas y no es recomendable trabajar con muestras antiguas, sobre todo si tienen restos de materia orgánica en ellas.

La variación en el contenido de cromo (VI) en las muestras de la serie S4 se muestra en la Figura 30, en donde se ve una disminución continua desde la muestra M001 a la M003. Esta disminución se puede deber a que las pieles también absorbieron esta especie de cromo, o que la misma matriz y las pieles mediaron un proceso de reducción de esta especie hacia cromo (III). En todo caso, el cromo (VI) siempre representó un 0,03 – 0,02% del cromo total en los baños de curtido. Asimismo, este bajo porcentaje de cromo (VI) indica que es válido aproximar la concentración de cromo (III) en las muestras igualándolas a la concentración de cromo total.

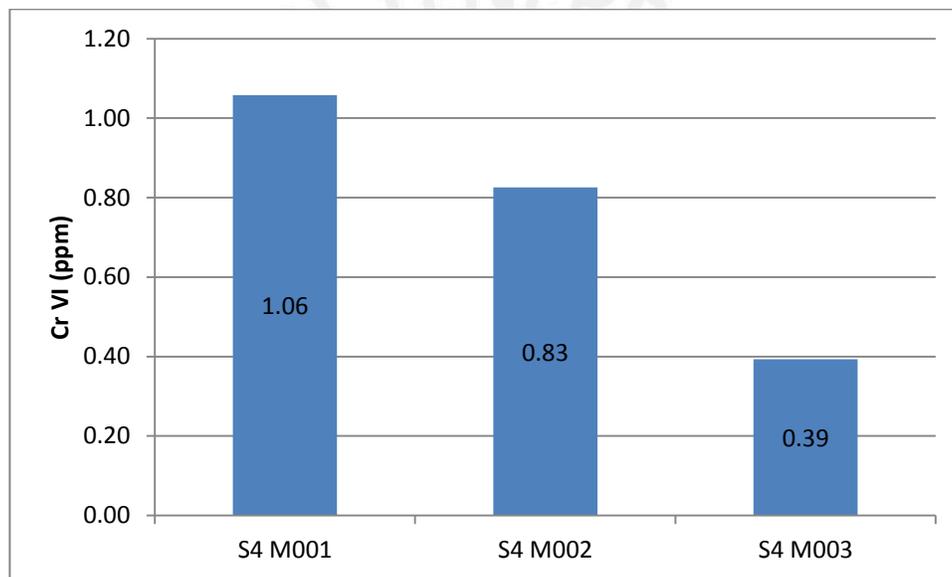


Figura 30 – Concentración de cromo (VI) en las muestras de la serie S4

4. 3 Análisis de cromo en el agua de las canaletas (efluentes globales de la fábrica)

Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 19, donde se ve que los efluentes globales tienen $12,81 \pm 0,10$ ppm de cromo total, siendo el 3,16% de este total, cromo (VI). Ya que estos son los efluentes finales del proceso productivo, estos deben cumplir con los LMP establecidos en el Decreto Supremo N° 003 – 2002 – PRODUCE. Según se muestra en la Tabla 32, estos efluentes exceden 2,56 veces el LMP de cromo total aunque aun así cumplen con el LMP de cromo (VI).

Tabla 32 – Comparación de la concentración de especies de cromo en los efluentes globales con los LMP

Contaminante	Concentración en efluentes globales en las canaletas [§]	LMP (ppm)	Muestra excede LMP	Factor por el que la muestra excede
Cr total	12,81	5	Si	2,56
Cr VI	0,40	0,5	No	

Sin embargo, esta muestra no es representativa de los efluentes globales de la empresa pues la fábrica lleva a cabo una variedad de subprocesos, que tienen diferentes volúmenes de efluentes líquidos y diferentes cargas contaminantes. Si se quiere tener una mejor aproximación de los rangos de concentraciones de cromo halladas en las canaletas, deberá hacerse un muestreo en diferentes horas del mismo día y en diferentes días, cuando haya diferentes subprocesos en operación. Debe tenerse en cuenta que no es lo mismo muestrear el agua de las canaletas en un día que se estén vaciando los botaes de curtido que un día que se boten los botaes de curtido, lavado y encalado/desencallado. Las aguas provenientes de las demás operaciones de la fábrica pueden diluir las concentraciones de cromo en diferentes medidas, por lo que sería recomendable hacer nuevos muestreos considerando estas variables. Por limitaciones de tiempo no se pudo hacer más muestreos pero sí se reconoce la poca precisión que tiene esta única muestra para modelar las concentraciones de cromo usualmente halladas en las canaletas.

Los efluentes de las canaletas son llevados a dos pozas de sedimentación en la parte posterior de la fábrica, en donde son recolectados y tratados para que tengan un pH neutro antes de ser vertidos al alcantarillado. El empresario cuenta con certificados que autorizan el vertimiento de dichas aguas y para asegurarse de que cumpla con los LMP necesarios, realiza monitoreos ambientales con empresas certificadas.

Estas dos pozas se muestran en la Figura 31, en donde puede verse que el agua está cubierta por una capa gruesa de grasa y restos de piel que han sido arrastrados con los efluentes. Se podría haber realizado un muestreo de estas aguas, sin embargo, ya

[§] El agua de las canaletas no es vertida directamente al alcantarillado, sino que es llevada después a la poza de sedimentación.

que estas pozas retienen el agua por varios días, no sólo contienen todos los reactivos utilizados por la empresa sino que median un sin número de reacciones químicas que pueden transformar las especies de cromo presentes, alterando la proporción de cada estado de oxidación. Asimismo, ya que la matriz es altamente compleja, se habría requerido de pasos adicionales para aislar el cromo aunque se presume que el mismo proceso de aislamiento podría haber afectado también las proporciones de cada estado de oxidación. Para evitar estas complicaciones, se trabajó con el agua de las canaletas ya que tenía un menor tiempo de envejecimiento y menor carga de materia orgánica. En todo caso se podría tratar de aproximar la carga contaminante hallada en las canaletas a aquella hallada en las pozas de sedimentación, aunque se reconoce que esta aproximación no es muy precisa.



Figura 31 – Pozas de sedimentación donde se recogen los efluentes de la empresa industrial antes de ser vertidos al alcantarillado

4. 4 Proceso de recuperación de cromo por precipitación

Los balances de masa de los diferentes procesos de recuperación de cromo se muestran en la Figura 32. Se puede ver que los procesos tienen una muy alta recuperación de cromo (95,6 – 98,8%) cuando se utilizan agentes precipitantes de grado de laboratorio mientras que, al usar precipitantes de grado industrial, los porcentajes de recuperación son visiblemente menores (81,9 – 84,4 %). Esto es entendible ya que los reactivos de grado industrial no suelen tener una pureza muy alta.

Asimismo, en recuperaciones sobre la misma muestra de baños de curtido, aquellas hechas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tuvieron un porcentaje de recuperación 1,2% más alto que la recuperación análoga con NaOH . Este patrón se repitió con S4 M003 y la recuperación

con soda y cal: el porcentaje de recuperación fue 2,5% más alto cuando se utilizó cal. Esto podría llevar a pensar que se debe usar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente precipitante; sin embargo, el porcentaje de recuperación no es significativamente más alto que el de NaOH y todavía quedan otros factores por analizar antes de dar una conclusión sobre qué agente precipitante es mejor.

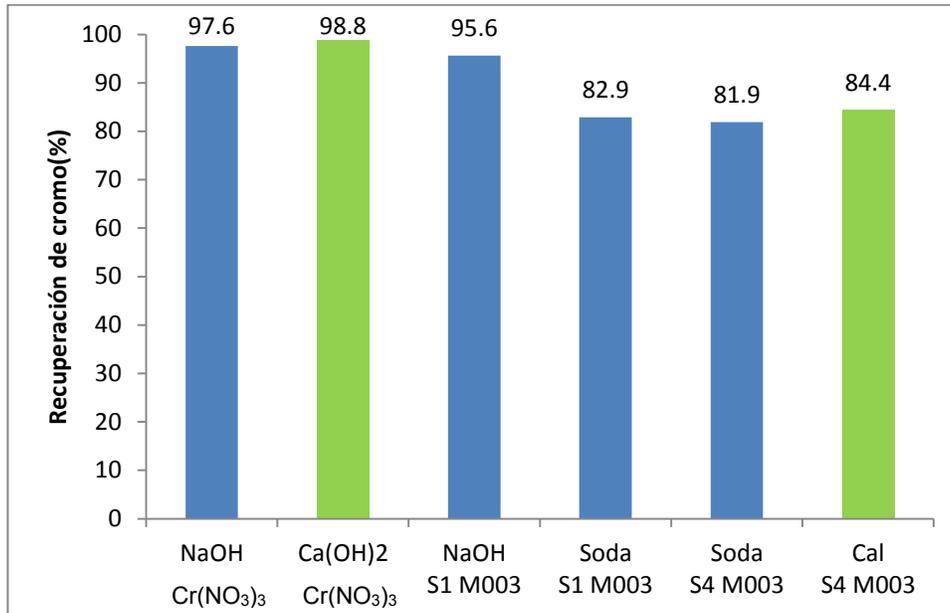


Figura 32 – Porcentaje de recuperación de cromo según el uso de diferentes agentes precipitantes y diferentes muestras

Como se espera poder aplicar este proceso en la industria, lo más probable es que las empresas compren reactivos de grado industrial para aminorar los costos. Debe tenerse en cuenta que, ya que estos no tienen altos índices de pureza, podrían introducir impurezas al cromo recuperado. Los baños recuperados no deben contener una gran cantidad de otros iones porque estos podrían acomplejarse con el cromo (III), produciendo el efecto de enmascaramiento en el cual se reduce la afinidad del complejo de cromo por el colágeno de las pieles.³¹ Se conocen diversos iones enmascarantes que afectan al complejo de cromo según el orden:

nitratos < cloruros < sulfatos < sulfitos < formiatos < acetatos < oxalatos

El enmascaramiento puede ser beneficioso en ciertas ocasiones pues, ya que el cromo enmascarado es poco reactivo, logra moverse por difusión hasta las capas más profundas de la piel antes de reaccionar y fijarse al colágeno. Sin embargo, el uso de

agentes enmascarantes debe ser hecho por técnicos experimentados en curtido que controlen la cantidad de enmascarante introducida. Es deseable entonces que los baños de cromo recuperados contengan la menor cantidad de impurezas de modo que no afecten la calidad de los complejos de cromo recuperados.

En cuanto a la elección del mejor agente precipitante, otros factores a considerar son:

- el precio y la facilidad de obtención del agente precipitante;
- facilidad para disolver el agente precipitante;
- facilidad para separar el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ producido;
- la cantidad de precipitado blanco que se genera en el proceso;
- la concentración de cromo en las aguas madres, y
- el consumo de agua en el proceso.

4.4. 1 Precio y facilidad de obtención de los agentes precipitantes

Para comparar el precio de los agentes precipitantes se puede ver la Tabla 33. Si se optara por utilizar agentes de grado de laboratorio, el NaOH sería la mejor opción, costando en el caso más barato entre S/.16,43 y S/.17,41 por kilogramo *versus* S/.96,80 para $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pero, ya que el proceso de recuperación será usado después en plantas pilotos y/o nivel industrial, se cree que en ese caso se optará por los reactivos de grado industrial en donde la cal prueba ser el agente precipitante más barato, costando S/. 0,72 por kilogramo *versus* S/. 2,45 para la soda cáustica.

Tanto el hidróxido de sodio como el de calcio están regulados bajo la Ley de Control de Insumos Químicos y Productos Fiscalizados^{32,33}, por lo que se tendrá que pedir un permiso para adquirir cualquier de estos productos. La fiscalización del hidróxido de calcio entró en vigencia a partir de junio del 2007 mientras que la del hidróxido de sodio entro en vigencia en mayo del 2012. La adición un poco tardía del NaOH a la lista de insumos fiscalizados es la causante de que en la actualidad todavía se pueda acceder a pequeñas cantidades de soda cáustica fácilmente, tanto en ferreterías o tiendas de productos químicos. Sin embargo, si se desea acceder a cantidades mayores de soda cáustica, debe tenerse en cuenta que este insumo está ya fiscalizado.

Para las empresas de curtiembre, es mucho más fácil utilizar cal como agente precipitante pues ya utilizan este insumo en el proceso de encalado, por lo que ya cuentan con un permiso para su compra. Asimismo, hay un ahorro de S/. 1,73 por kilogramo de cal comprada *versus* cada kilogramo de soda cáustica. Si se escala esta diferencia de precio a cantidades industriales, la empresa hará un gran ahorro al utilizar cal como agente precipitante.

Tabla 33 – Comparación de precios de NaOH y Ca(OH)₂ en diferentes presentaciones y grados de pureza^{34,35,36,37,38}

Presentación	Marca	Código del producto en catálogo	Cantidad (kg)	Precio (S/.)	Precio por kg (S/.)
NaOH en lentejas, P.A.	Merck Millipore	1064621000	1	46,86	46,86
		1064625000	5	169,40	33,88
		1064629050	50	821,50	16,43
NaOH granulado, P.A.	Merck Millipore	1064679010	10	297,18	29,72
		1064679050	50	870,34	17,41
Ca(OH) ₂ , P.A.	Merck Millipore	1020470500	0,5	120,99	241,98
		1020471000	1	185,96	185,96
		1020479050	50	4,839,80	96,80
Soda cáustica, 99%	Quimex		25	61,25	2,45
Cal, 85%	COMACSA		30	21,70	0,72

4.4. 2 Facilidad para disolver el agente precipitante

En cuanto a la facilidad para disolver el agente precipitante, ya que el Ca(OH)₂ tiene una muy baja solubilidad en agua ($K_{ps} = 6,5 \times 10^{-6}$)³⁹, se necesita agitación constante y tiempos bastante largos (hasta 20 minutos) para llegar a pH 8 – 9. Asimismo, es difícil controlar el pH pues se debe esperar bastante después de cada nueva adición de Ca(OH)₂ para alcanzar el pH final. A diferencia de esto, la alta solubilidad de NaOH hace que la precipitación sea sumamente fácil y rápida, lo cual favorece el uso de este agente precipitante.

4.4. 3 Facilidad de separación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Un factor bastante importante para la elección del agente precipitante es la facilidad de separación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ de las aguas madres, lo cual se logró mediante filtraciones con un embudo Büchner. Se notó que, en algunas filtraciones, cierta cantidad de precipitado pasó al filtrado, por lo que se tuvieron que hacer ajustes de pH y filtraciones subsecuentes. Sin embargo, no en todas las filtraciones hubo pérdida. Si después de la precipitación inicial se esperaba a que el sólido se depositara en el fondo del vaso de precipitados, cuando se empezaba a filtrar, primero se decantaban las aguas madres y luego toda la masa de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se vertía al mismo tiempo sobre el papel filtro, “sellándolo” y evitando pérdidas. Por esto, era deseable que el precipitado sedimentara lo más rápido posible, para luego proceder a la filtración.

Asimismo, si se tiene en cuenta que este proceso será escalado a volúmenes más grandes, sería deseable trabajar con un precipitado que sedimente rápidamente, para simplemente decantar las aguas madres y trabajar con el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ húmedo. Para una planta piloto o industrial, esta variante evitaría el proceso inicial de filtración en donde suelen haber pérdidas de cromo, beneficiando el porcentaje de recuperación. Sin embargo ya que el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ todavía retendría agua, al ser disuelto con H_2SO_4 ya no se producirían soluciones tan concentradas, aunque este hecho podría ser enmendado al añadir una cantidad adicional de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$.

Este hecho condujo a una serie de experimentos para determinar la mejor forma de precipitar el cromo, de modo que el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ producido sedimentara lo más rápido posible.

4.4. 4 Parámetros que afectan la sedimentación del precipitado

4.4.4. 1 Efecto del tipo de agente precipitante

Se hizo experimentos precipitando una solución de 5000 ppm de cromo con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para evaluar la sedimentación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$, según se muestra en la Figura 33.

La compactación del precipitado fue calculada según

$$\text{Porcentaje de compactación} = \frac{\text{Vol}_{\text{inicial}} - \text{Vol}_{\text{tiempo}}}{\text{Vol}_{\text{inicial}}} \times 100$$

Donde

- $\text{Vol}_{\text{inicial}}$ = volumen inicial de la suspensión de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en el tubo de sedimentación
- $\text{Vol}_{\text{tiempo}}$ = volumen del precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ después de un tiempo x, sin tomar en cuenta las aguas madres por encima del sólido.

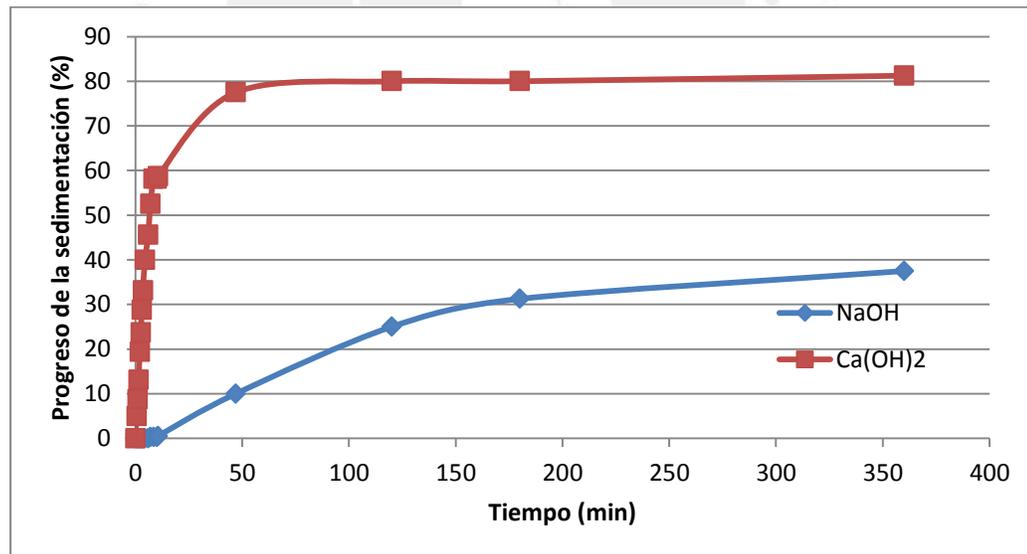


Figura 33 – Progreso de sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitado con NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Se puede ver que en el caso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ el precipitado sedimentó sumamente rápido, alcanzándose una compactación del 80% en 50 minutos mientras que en el mismo tiempo el precipitado de NaOH solo llegó a compactarse en un 10%. El $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alcanzó su máximo nivel de compactación ($\approx 80\%$) después de

aproximadamente 1 hora mientras que el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitado con NaOH llegó a compactarse tan sólo 40% después de 6 horas. La diferencia en la rapidez de compactación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ es sumamente notoria cuando se usa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versus NaOH , favoreciendo el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente precipitante.

4.4.4. 2 Efecto de la concentración de cromo y de la temperatura

La gran dificultad al precipitar el cromo con NaOH es que el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ produce una suspensión coloidal, lo cual no ocurre cuando se precipita el cromo con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Trabajar con coloides es difícil pues estos alcanzan un estado de estabilidad tras el cual no llegan a sedimentar. Este fenómeno se da por la acumulación de carga sobre la superficie del coloide, producida por la adsorción de aniones o cationes del medio de precipitación. Ya que las partículas coloidales tienen todas la misma carga, se repelen entre ellas y adoptan una configuración estable donde, al mantenerse separadas, evitan la formación de flóculos de mayor tamaño y se mantienen en suspensión.⁴⁰ Adicionalmente al factor electrostático, el tamaño tan pequeño de las partículas coloidales evita que sean afectadas por la gravedad.

Para lograr desestabilizar a un coloide cargado, debe promoverse la disminución del factor repulsivo, ya sea disminuyendo la carga entre las partículas o haciendo que estas logren colisionar. Para esto se suele usar una agitación constante y un aumento de la temperatura ya que ambos factores incrementan la energía cinética de las partículas, promoviendo que puedan chocar entre ellas e interactuar para formar flóculos más grandes.⁴¹ En este caso se quiso variar la concentración inicial de cromo y la temperatura para ver si estas tenían un efecto en la desestabilización del coloide y por lo tanto en la velocidad de sedimentación de la suspensión de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

La velocidad de compactación se analizó para $\text{Cr}(\text{OH})_3$ preparado con soluciones de diferentes concentraciones iniciales de cromo, todas precipitadas con una solución de NaOH 6,25M (no se precipitó con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ya que estos precipitados se compactarían demasiado rápido). Los precipitados correspondientes a soluciones de cromo de 3000 a 8000 ppm tuvieron sedimentaciones bastante parecidas, según se muestra en la Figura 34 y Figura 35, donde después de 2 horas, todos alcanzaron una compactación de 2 al 10% respecto a su volumen inicial. Sin embargo, el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ correspondiente a la solución

de 2000 ppm llegó a tener un 20% de compactación mientras que el preparado con la solución de 1000 ppm llegó a tener casi 70% de compactación en el mismo tiempo. Las muestras tipo M003 de los baños de curtido tenían concentraciones en el rango de 1600 – 5700 ppm, por lo cual son estas las que se esperaba tratar con el proceso de recuperación. Al parecer, si se tienen muestras de 3000 – 5000 ppm de cromo, sería recomendable diluirlas a concentraciones en el rango de 1000 – 1500 ppm para que después del proceso de precipitación con NaOH, el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pueda separarse fácilmente. Sin embargo, si se trabaja a nivel de planta piloto o industrial se tendría que usar grandes volúmenes de agua para diluir los baños lo cual no sólo encarecería el proceso sino que aumentaría también las necesidades de espacio para incrementar el volumen de los efluentes a diluir. Esto indica nuevamente que utilizar NaOH como agente precipitante no es una opción tan buena, y refuerza entonces el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente precipitante.

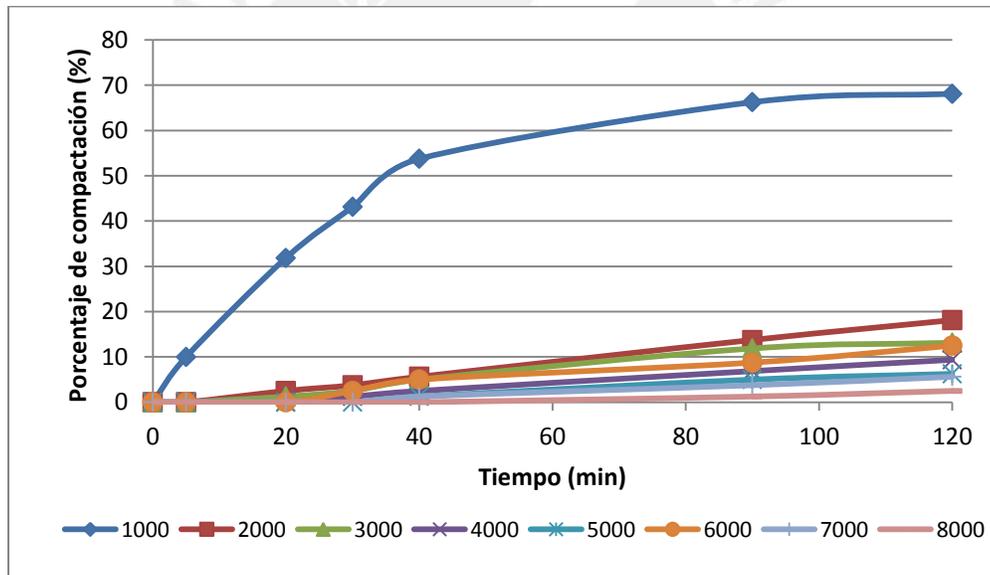


Figura 34 – Perfil de compactación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitado a partir de soluciones con diferente concentración de cromo

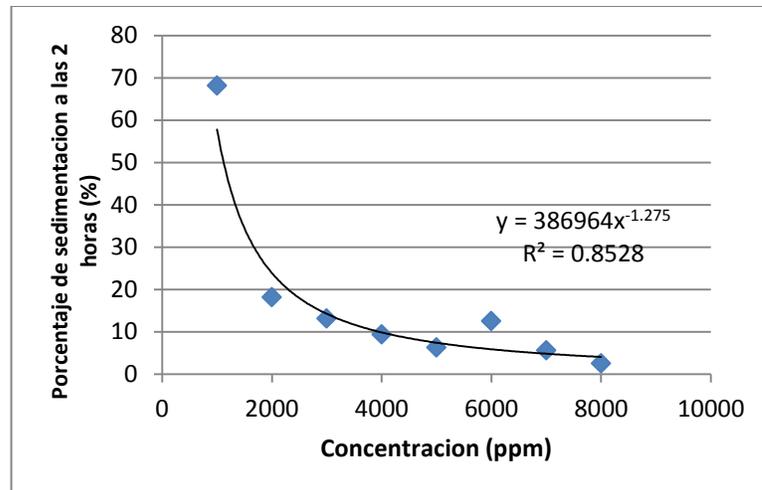


Figura 35 – Porcentaje de compactación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ después de 2 horas versus concentración inicial de la solución de cromo

La velocidad de compactación también se analizó calentando una suspensión coloidal de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a diferentes temperaturas (precipitada con soda cáustica). La Figura 36 muestra la sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ cuando este fue calentado a 40, 60 y 100°C. Como ya se había observado que la sedimentación era bastante lenta, esta vez se dejó el precipitado reposar por 2 días.

Como era de esperar, el precipitado calentado a 100°C fue el que mostró una mayor compactación, que se podría explicar porque la mayor temperatura aumentó las colisiones entre partículas coloidales promoviendo su aglomeración y sedimentación. Sin embargo, se esperaba que el precipitado calentado a 60°C fuera el siguiente más compacto, aunque el de 40°C logró compactarse más y el de 60°C fue el menos compacto. Todos estos experimentos fueron realizados por duplicado y la temperatura fue monitoreada cuidadosamente, por lo que se descarta que este resultado se deba a errores experimentales.

En vista de que después de un día los precipitados de 40°C y 100°C sedimentaron en un 44% y 46% respectivamente, y no hay mucha diferencia entre ellos, es preferible descartar el calentamiento a 100°C pues esto genera gastos energéticos sumamente altos. Después de 2 días, la diferencia de compactación entre ambos precipitados es de 6%, pero aun así, este porcentaje no es suficientemente alto para justificar un calentamiento a 100°C. Entonces, sería recomendable calentar el precipitado a 40°C para promover una mejor sedimentación.

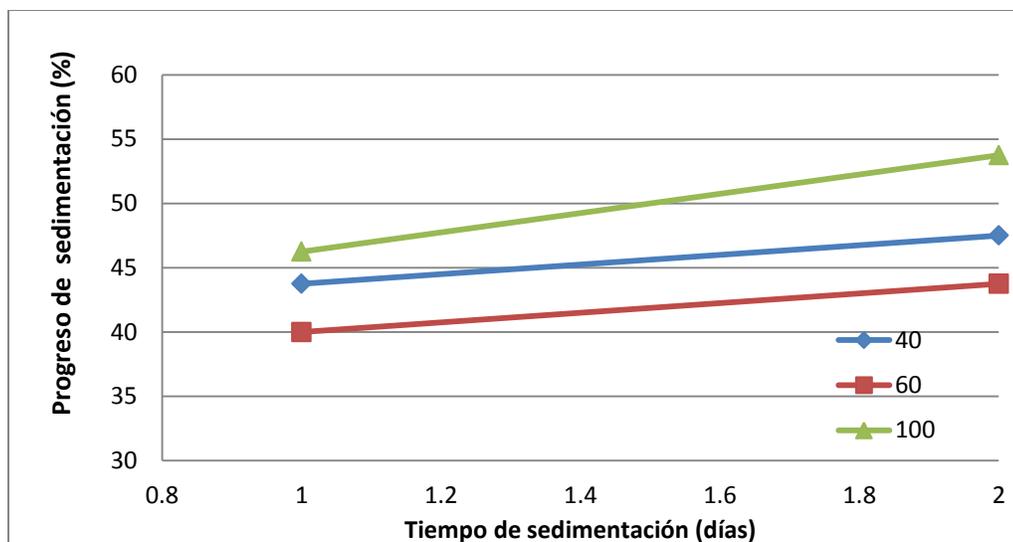


Figura 36 – Progreso de sedimentación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitado con soda cáustica, calentado a diferentes temperaturas por 1 hora

Fuera del gasto energético, otro motivo por el cual no es recomendable calentar tanto al precipitado es porque la temperatura promueve el envejecimiento del $\text{Cr}(\text{OH})_3$. El envejecimiento se refiere a cambios químicos y físicos que suelen ocurrir con el tiempo y variaciones de temperatura y pH que se da tanto en el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sólido como en las soluciones de cromo.

4.4.4. 3 Envejecimiento de compuestos de cromo

El cromo (III) tiene una configuración electrónica $4s^23d^3$ que le confiere gran estabilidad termodinámica cuando forma complejos octaédricos. Se le clasifica como un ácido de Lewis relativamente duro, por lo cual es afín a átomos duros como el oxígeno (O), nitrógeno (N) y, en algunos casos, al átomo relativamente blando, azufre (S).⁴²

Las soluciones preparadas a partir de sales de cromo (III) contienen principalmente al ion complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, sin embargo, rápidamente se establecen equilibrios de hidrólisis de este ion, produciendo especies predominantes a diferentes pHs según se muestra en la Figura 37.

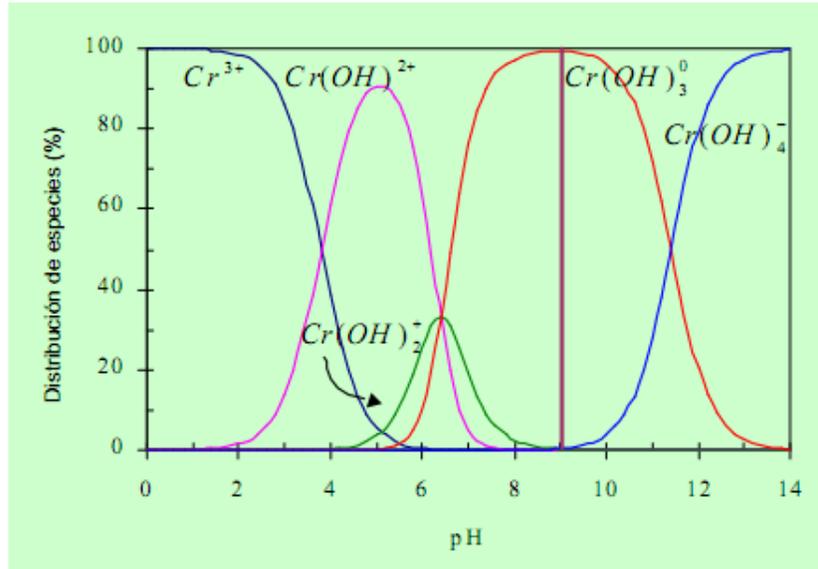
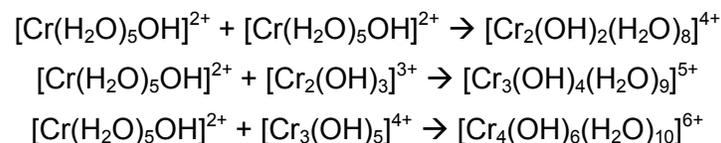


Figura 37 - Distribución de especies de cromo (III) a diferentes pHs del medio acuoso. Equilibrio formado a partir de Cr(OH)₃.¹⁵

Tanto en la solución como en el sólido, el aumento de pH promueve la formación de especies poliméricas de cromo. Este proceso ocurre cuando se desprotona una molécula de agua ligada al centro de cromo y luego este ligando -OH desplaza a una molécula de agua en otro complejo de cromo para producir un dímero con un hidroxilo en función puente. Este proceso de condensación, denominado olación, puede seguir llevándose a cabo para producir oligómeros más grandes. Las olaciones están descritas por la ecuación general⁴³



Asimismo, las olaciones pueden formar más de un -OH puente entre dos centros de cromo, como se ve en las siguientes ecuaciones de formación de dímeros, trímeros y tetrameros.⁴⁴



Las olaciones no siempre producen oligómeros lineales, sino que también pueden producir especies con diferentes geometrías, según se muestra en la Figura 38.

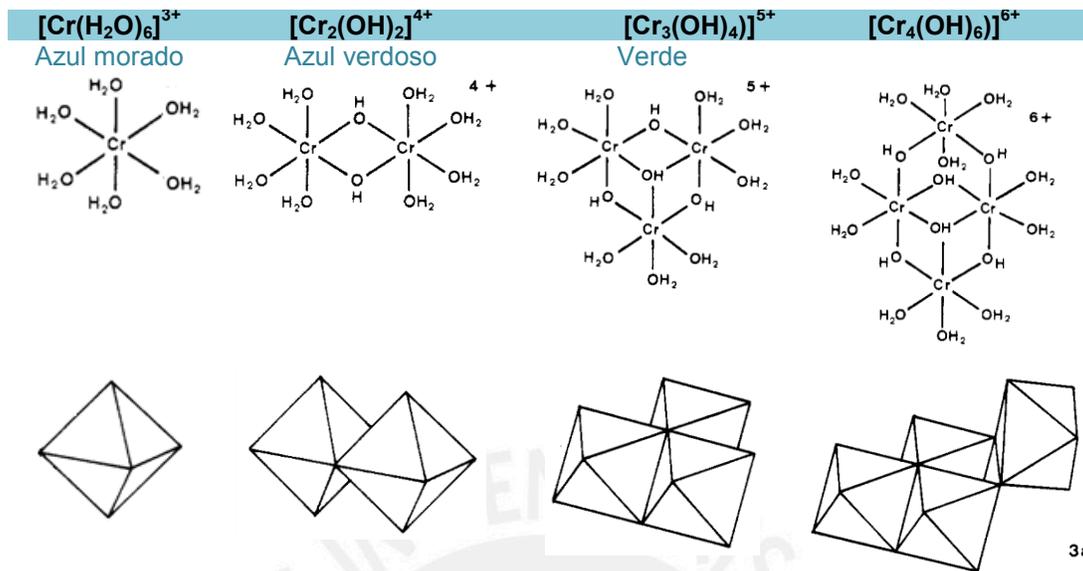


Figura 38 – Especies poliméricas caracterizadas, formadas durante el envejecimiento de las soluciones de cromo (III).⁴⁴

Después de la olación suele venir la oxolación en donde los -OH puente se desprotonan para producir enlaces Cr – O – Cr, que son sumamente estables cinéticamente y resisten la hidrólisis aun ante medios fuertemente ácidos.⁴⁵

Cuando se trabaja con $\text{Cr}(\text{OH})_3$ las olaciones y oxolaciones no son deseables, pues las especies poliméricas son altamente insolubles. Entonces, si en un intento de promover la sedimentación se calienta el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a temperaturas muy altas, también se estarán promoviendo los procesos de olación y oxolación que disminuirán la solubilidad del sólido. Este hecho afecta la recuperación de cromo ya que se tendrán que usar más energía y tiempo para disolver el precipitado y producir una solución de sulfato de cromo. Asimismo, si un precipitado envejece demasiado, ya no se disolverá y acarreará una pérdida de cromo.

Este hecho se confirmó varias veces en el laboratorio, pues en ciertos experimentos se calentaron los precipitados obtenidos y se dejaron envejecer y, tras un par de semanas cuando se quiso retomar los experimentos, se encontró que los precipitados eran muy difíciles de disolver. Asimismo, en las pruebas realizadas en los tubos de sedimentación con el precipitado calentado a diferentes temperaturas, cuando

se trató de redissolver el contenido llevándolo a pH 1 con H_2SO_4 10M, aquellos que habían sido calentados hasta 100°C tardaron unos 20 minutos más bajo agitación constante para poder disolverse por completo, a comparación de aquellos que habían sido calentados a 40°C . En la Figura 39 se muestra el estado del precipitado ante la adición de ácido y tras unos minutos de agitación. El tubo calentado a 40°C muestra muy poco precipitado sin disolver, mientras que el tubo de 100°C tenía casi todo el precipitado sin disolver.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ calentado a 40°C **$\text{Cr}(\text{OH})_3$ calentado a 100°C**



Figura 39 – Efecto de la adición de H_2SO_4 10M a precipitados de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que fueron previamente calentados a diferentes temperaturas

No es deseable que las soluciones curtientes producidas después del proceso de recuperación contengan oligómeros muy voluminosos, pues estos tendrán menores velocidades de difusión hacia dentro de la piel, afectando así la eficacia del proceso de curtido.

Como ha sido mencionado anteriormente, en la industria se utiliza principalmente $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ como agente curtiente. Asimismo, el proceso de recuperación de cromo produce una solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ como nueva solución curtiente. Ambas tienen aniones sulfato, los que aparentemente también pueden coordinar con los dímeros olados de cromo para formar especies estables con la estructura sugerida en la Figura 40.

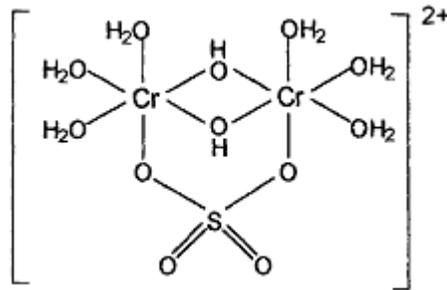


Figura 40 – Dímero de cromo con anión sulfato puente¹¹

No hay un entendimiento exacto del por qué, sin embargo, la literatura indica que la presencia del sulfato coordinado al cromo, aumenta la eficiencia de curtido. Esto se ha comprobado pues en curtidos hechos con el dímero y trímero de cromo, sin el sulfato coordinado, las temperaturas de encogimiento del cuero resultaron ser 11°C y 15°C menores respectivamente.¹¹ Este hecho explica el uso de H₂SO₄ para disolver el Cr(OH)₃ en el proceso de recuperación, pues los sulfatos son deseables para mantener la calidad de los baños de curtido. Entonces, debe tenerse cuidado de no disolver el precipitado con HNO₃, H₃PO₄ u otros ácidos cuyos aniones puedan quelar al cromo, pues no se ha comprobado la eficiencia de dichos complejos en el proceso de curtición.

4.4. 5 Uso de agentes coagulantes

Para seguir estudiando la desestabilización del Cr(OH)₃ coloidal producido con NaOH, también se realizaron pruebas con diferentes agentes coagulantes para ver si estos lograban disminuir las cargas de las partículas coloidales.⁴⁶ Cuando se usó FeCl₂ y FeCl₃ se vio que el Cr(OH)₃ sedimentó a un ritmo sumamente lento, comparable al experimento de control. No se observó la formación de flóculos y el precipitado mantuvo su aspecto coloidal. Solamente se notó un cambio de color en el precipitado debido a la disolución de los iones de Fe(II) y Fe(III). En el caso de la prueba con AlCl₃, tampoco se observó la formación de flóculos, sin embargo, parte del precipitado de Cr(OH)₃ se redisolvió ya que la hidrólisis del ion Al(III) acidificó el medio.

Entonces, el uso de agentes coagulantes (FeCl₂, FeCl₃ y AlCl₃) no tuvo éxito. Aun así, es bueno descartar el uso de nuevos reactivos ya que esto no sólo encarecería el proceso sino que también podría introducir nuevos aniones y cationes en el precipitado

de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que después pasarían a los baños de curtido afectando sus propiedades curtientes.

4.4. 6 Cantidad de precipitado blanco que se genera en el proceso

Para escoger el mejor agente precipitante debe tenerse en cuenta la cantidad de sólido blanco que se produjo después de disolver el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ con H_2SO_4 . Inicialmente se sospechó que este sólido estaba compuesto por CaSO_4 , basándose en la muy baja solubilidad del precipitado y teniéndose en cuenta la constante de solubilidad del CaSO_4 ($K_{ps} = 2,4 \times 10^{-5}$)³⁹. El análisis de ignición de estos sólidos indicó que estaban compuestos de un 82 – 90% de materia inorgánica, lo cual apoyó la hipótesis de que estén compuestos por CaSO_4 . La composición fue comprobada posteriormente mediante el análisis de fluorescencia de rayos X, con lo cual se concluyó que el sólido blanco era efectivamente CaSO_4 , con muy pequeñas cantidades de cromo que habría quedado ocluido durante la precipitación.

El CaSO_4 se produjo en abundancia cuando se usó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente precipitante en las recuperaciones de cromo. Esto podría explicarse ya que durante la precipitación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$, los iones de Ca^{2+} reaccionaron con los iones SO_4^{2-} provenientes de los propios baños de curtido (ya que estos son preparados con sales de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$).

Al utilizar NaOH como agente precipitante, los iones de Na^+ habrían producido la sal altamente soluble de Na_2SO_4 la cual no habría precipitado. Sin embargo, aun cuando se usó NaOH como agente precipitante se obtuvo precipitado blanco, aunque en muy pequeñas proporciones. Esto podría deberse a las bajas concentraciones de calcio que podrían haberse encontrado en las muestras de baños de curtido, ya que las pieles ya habían pasado por un proceso previo de encalado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para poder confirmar esto debería haberse hecho un análisis de calcio en las muestras de baños de curtido, lo cual lamentablemente no se llegó a hacer. Lo que sí se hizo fue un análisis de materia orgánica en las muestras de piel en piquel, encontrándose que estas constaban de un 97,8% de materia orgánica, mientras que quedaban un 2,9% de materia inorgánica que no se podía llegar a incinerar. Este 2,9 % podría contener el calcio de la etapa previa de encalado así como otros iones metálicos que haya contenido la piel.

La cantidad de CaSO_4 producido durante la recuperación de cromo es un factor importante para la elección del agente precipitante pues, si se tiene en cuenta que la empresa va a trabajar con grandes cantidades de efluentes, también se van a generar grandes cantidades de CaSO_4 que después deben ser manejadas. Asimismo, la aparición de CaSO_4 demanda una nueva etapa de filtrado en el proceso de recuperación, alargando el tiempo del proceso y aumentando la posibilidad de tener pérdidas de cromo. Si sólo se tienen en cuenta estos factores entonces podría pensarse que el NaOH es un mejor agente precipitante, sin embargo el CaSO_4 producido puede presentar una ventaja para la empresa, haciendo que el Ca(OH)_2 sea el mejor agente precipitante.

El compuesto comúnmente conocido como “yeso” es en realidad CaSO_4 , el cual es utilizado ampliamente a nivel industrial, y en el sector de construcción y agrícola⁴⁷. Actualmente se puede conseguir bolsas de 20 kg de yeso cerámico a un promedio de S/. 15,00 y de 40 kg de yeso agrícola a un promedio de S/. 19,00, evidenciando que el yeso tiene un buen valor comercial.^{38,48} Es por esto que la producción de CaSO_4 durante el proceso de recuperación de cromo con Ca(OH)_2 presenta una ventaja adicional, ya que el CaSO_4 podría luego ser comercializado, representando una fuente de ingresos adicional.

4.4. 7 Concentración de cromo en las aguas madres

Finalmente, también debe tenerse en cuenta la concentración de cromo en las aguas madres producidas, las cuales ya podrían ser descartadas como efluentes del proceso. En la Figura 41 se compara las concentraciones de cromo remanentes contra el LMP. Todas las aguas madres cumplen con el LMP pues el cromo está en cantidades menores a 5 ppm, sin embargo, los efluentes más limpios fueron aquellos producidos con agentes precipitantes de grado de laboratorio. En cuanto a los agentes de grado industrial, utilizar soda cáustica en la recuperación de cromo produjo aguas madres más limpias aunque se recomendaría analizar un mayor número de aguas madres antes de llegar a una conclusión definitiva.

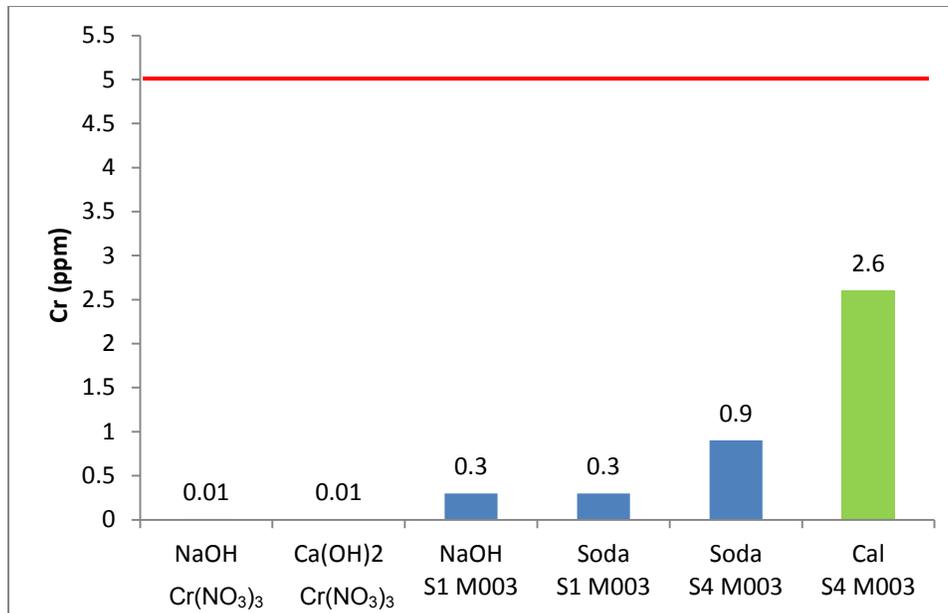


Figura 41 – Concentración de cromo en las aguas madres producidas después de las recuperaciones de cromo

4. 5 Calidad del $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente curtiente

El proceso de recuperación de cromo cumple con dos objetivos principales: hacer que los efluentes de curtido cumplan con los LMP y recuperar el cromo para que pueda ser usado en nuevos ciclos de curtido. Este último objetivo requiere que las soluciones de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ tengan una capacidad curtiente comparable a las de las sales curtientes usadas en la fábrica, pues de lo contrario se afectaría la calidad del cuero producido.

Para estudiar esto se curtieron pieles en el laboratorio con las soluciones de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ y las soluciones tipo M001 proporcionadas por la fábrica para luego comparar la calidad de los cueros producidos con un cuero curtido en la empresa. El análisis de calidad de cuero se hizo determinando el porcentaje de encogimiento del mismo después de 1 minuto de haberse calentado en agua en ebullición. Para que un cuero sea considerado de buena calidad, el porcentaje de encogimiento no debe sobrepasar el 5%, pero como se muestra en la Figura 42; todos los cueros curtidos en el laboratorio sobrepasaron este nivel. Sin embargo, cada vez que se usó una solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, también se usó los baños tipo M001 proporcionados por la fábrica para que estos sean usados como un control frente a los baños de cromo recuperados. Cuando se curtió las pieles con los baños de S1 M001 y S4 M002 (esta solución tenía más cromo que S4

M001), los porcentajes de encogimiento siguieron estando altos lo cual sugiere que la baja calidad del curtido fue causada por no haber recreado las condiciones de curtido de la fábrica. Para poder determinar la calidad del $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ quizás sería bueno que la fábrica haga un curtido con esta solución, sin embargo actualmente esto no es posible pues las cantidades de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ producidas a nivel de laboratorio son muy pequeñas para los volúmenes que se usan en los botales a nivel industrial.

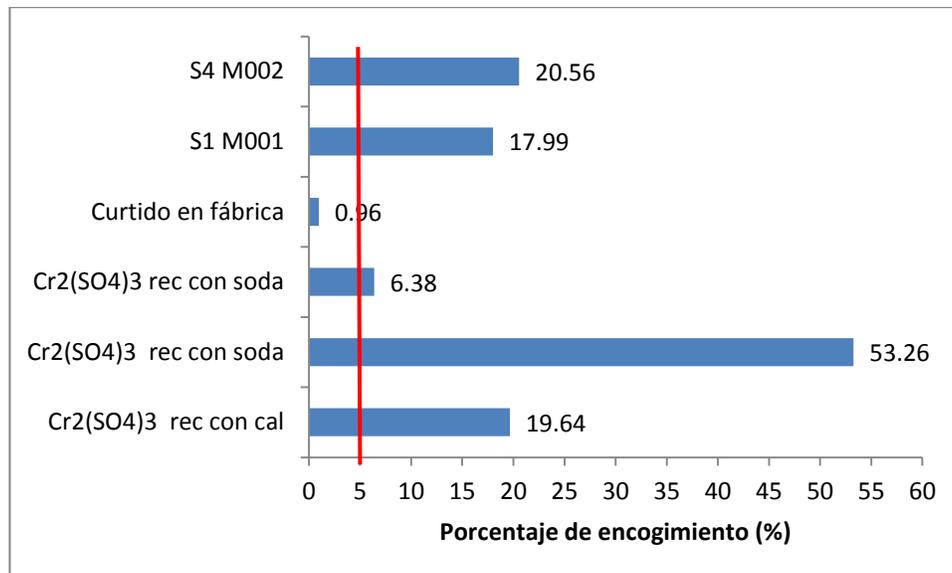


Figura 42 – Porcentaje de encogimiento de los cueros producidos en el laboratorio y de un cuero curtido en la fábrica

4. 6 – Reciclaje de los baños de curtido

En general el proceso de recuperación de cromo ha probado ser altamente efectivo, sin embargo, como todo proceso químico requiere de reactivos que generan un gasto. En febrero de 2013 se visitó la empresa Helianthus S.A.C., la cual se dedica a la venta de reactivos utilizados en la industria curtiembre. Asimismo, cuentan con un botal de curtido y varias máquinas teñidoras donde realizan curtidos de muestra para sus clientes, generando, también, efluentes con altas concentraciones de cromo.

Para no perder el cromo, optaron por hacer un proceso de recuperación de este. No lo hacen por medio de un proceso de precipitación sino que simplemente almacenan los efluentes en contenedores plásticos y los reutilizan en nuevos ciclos de curtido.



Figura 43 – Contenedores donde se almacenan los efluentes de curtido (izquierda) y malla usada para filtrar dichos efluentes (derecha)

Para poder recuperar los baños agotados de cromo, implementaron una tubería que recoge los baños del botal y los lleva hacia un filtro de malla, según se muestra en la Figura 43. El filtro logra separar los pedazos grandes de piel tras lo cual los efluentes son bombeados a los contenedores plásticos para ser almacenados hasta por varias semanas antes de su próximo uso. El problema que se observa ante este esquema es que si se guardan los baños agotados por mucho tiempo, estos podrían envejecer, produciendo oligómeros de cromo. Si los complejos de cromo incrementan demasiado en tamaño, ya no podrían acomplejar a la proteína de la piel de la misma manera, pudiendo afectar la calidad del cuero producido.

Sin embargo, la persona encargada del curtido de *Helianthus* dice haber obtenido cueros de la misma calidad al usar los baños reciclados a comparación a los baños recién preparados. Esto podría explicarse ya que los baños agotados se guardan sin ningún otro tratamiento previo, por lo que deben estar a pH 4. Como no se tiene un pH básico, la olación de los complejos de cromo debe darse muy lentamente, por lo que se podría pensar que la formación de complejos no es tan marcada como se creía. Asimismo, ellos utilizan agentes enmascarantes en el cromo, como el formiato, que quelan al metal, estabilizándolo y evitando la olación y el envejecimiento. Aun así, el hecho de que los baños de cromo sean guardados con una gran cantidad de viruta de cuero (los pedazos muy pequeños de piel que logran atravesar el filtro) introduce materia orgánica a la solución, lo cual podría afectar la calidad de los baños de curtido pues se podría promover la formación de cromo (VI).

No se ha comprobado experimentalmente si el uso de dichos baños reciclados produce un cuero con las mismas propiedades y calidades que aquellos producidos con nuevas soluciones de cromo ya que no se tuvo acceso a muestras de sus efluentes. Sin embargo, si lo indicado en cuanto a la calidad del cuero es cierto, el método de reciclado de baños probaría ser una muy buena opción para la reutilización del cromo, haciendo que el método de recuperación por precipitación ya no sea necesario.

En el método de recuperación por precipitación se deben gastar reactivos adicionales como la soda cáustica para cambiar el estado químico del cromo. Luego se debe filtrar y redissolver el precipitado con ácido sulfúrico, para llegar a una solución más concentrada que los baños agotados. Esta solución ya puede ser usada para curtidos subsiguientes mientras que las aguas madres que quedan bastante limpias pueden ser botadas a los canales de agua. En el reciclado directo de los baños ya no se tendrá un efluente que pueda ser botado a los canales de agua, pues los baños serán reciclados constantemente. Sin embargo, se expresa una duda en cuanto a la cantidad de veces que se pueda utilizar un baño reciclado, ya que aun en pH ácido, eventualmente los complejos de cromo sí envejecerán y empezaran a cambiar las propiedades del cuero producido. Aun así es importante mencionar esta última opción de reciclado de efluentes pues proporciona una nueva opción a las recuperaciones por precipitación.

Ya que aún en estas empresas los baños de cromo tienen un tiempo de vida útil, quizás los efluentes finales puedan ser tratados con el método de recuperación por precipitación. Una vez que se obtenga el cromo envejecido, este podría ser botado según las medidas necesarias. Las aguas madres producidas también podrán ser botadas o utilizadas en otras operaciones de lavado o piquelado.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se determinó que la empresa emite efluentes globales con 12,81 ppm de cromo total, el cual no cumple con el LMP. La concentración de cromo (VI) fue de 0,4 ppm, el cual sí cumple con el LMP. Sin embargo, sólo se pudo analizar una muestra de efluentes globales, por lo que se descarta que esta sea representativa.
- Se comprobó que es viable recuperar el cromo de los efluentes de curtido mediante el método de precipitación. Las recuperaciones tuvieron eficiencias sumamente altas, en un rango de 95,6 – 98,8% cuando se utilizaron agentes precipitantes de grado de laboratorio, y de 81,9 – 84,4% con agentes precipitantes de grado industrial. Los porcentajes fueron más bajos al usar agentes de grado industrial ya que estos no tienen la misma pureza que los de grado de laboratorio. Sin embargo, esta baja pureza puede ser compensada al utilizar mayores masas de reactivo de grado industrial.
- Las recuperaciones hechas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y cal tuvieron eficiencias de 1,2 – 2,5%. mayores a las análogas con NaOH y soda cáustica. La eficiencia de recuperación es un factor principal en la elección del agente precipitante, indicando que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es un mejor agente precipitante. Sin embargo también se consideraron otros factores para la elección del agente precipitante.
- En cuanto al precio de los agentes precipitantes de grado de laboratorio, el NaOH es una mejor opción pues cuesta entre S/.16,43 y S/.17,41 por kilogramo *versus* S/.96,80 para $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sin embargo es mejor considerar los precios de los reactivos de grado industrial pues estos serán utilizados a nivel piloto e industrial. En el caso de los reactivos de grado industrial, la cal es una mejor opción pues cuesta S/.0,72 por kilogramo *versus* S/.2,45 para la soda cáustica.
- Tanto la cal como la soda cáustica están fiscalizadas por el Estado, sin embargo para las curtiembres es más fácil acceder a la cal pues, como la utilizan para el encalado, ya cuentan con el permiso para comprar este insumo.
- Si se compara la facilidad para disolver el agente precipitante y, por ende, la facilidad para controlar el pH del medio, es mejor utilizar NaOH (o soda cáustica) pues el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tiene una muy baja solubilidad en agua ($K_{ps} = 6,5 \times 10^{-6}$) y requiere de largos tiempos de agitación para poder disolverse.

- En cuanto a la facilidad para separar el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ producido, es mejor precipitarlo con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (o cal) pues el precipitado tiene una muy buena velocidad de compactación.
- En caso se precipite con NaOH es mejor partir de soluciones de 1000 – 2000 ppm de cromo. Asimismo, se podría calentar la suspensión coloidal a 40°C por 1 hora para promover la compactación del precipitado. Sin embargo esto encarecerá los costos energéticos y podría degradar la calidad de los nuevos baños curtientes ya que se podrían producir reacciones de oxalación y olación durante el calentamiento.
- Todas las recuperaciones de cromo, ya sea con NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y sus análogos industriales, produjeron aguas madres con concentraciones suficientemente bajas de cromo para cumplir con los LMP (5 ppm). Estas aguas madres ya podrían ser vertidas al alcantarillado o reutilizadas en procesos de lavado de pieles.
- Las recuperaciones de cromo con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y cal produjeron un gran volumen de CaSO_4 . La presencia de este sólido hizo que se tenga que hacer una filtración adicional. Sin embargo este sólido puede ser comercializado como yeso, dándole un uso y una ventaja económica a los residuos del proceso de recuperación.
- El uso de agentes coagulantes (FeCl_2 , FeCl_3 y AlCl_3) para promover la agregación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ no fue efectiva.
- Las mayores pérdidas de cromo durante el proceso de recuperación se produjeron en las filtraciones.
- Las soluciones de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ producidas después de las recuperaciones de cromo no dieron cueros de calidad óptima, según se comprobó en el análisis de encogimiento de los cueros producidos. Sin embargo, se produjeron cueros con los baños de curtido proporcionados por el empresario y estos tuvieron un encogimiento similar, por lo que se descarta que la baja calidad sea debido al estado de la solución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, sino a la falta de reproducibilidad de las condiciones de curtido de la empresa. Entonces, no se puede dar una respuesta definitiva sobre la calidad de estas soluciones.
- En general y tomando en cuenta todos los factores mencionados anteriormente, se concluye que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es el mejor agente precipitante, que no sólo es barato a nivel industrial, sino que también hace que el proceso de recuperación sea sumamente rápido. Asimismo produce CaSO_4 como sub-producto, el cual puede ser comercializado por la empresa, dando una ventaja económica adicional.

5. 2 RECOMENDACIONES

- Para poder dar una debida conclusión sobre la concentración de cromo total y cromo (VI) en los efluentes globales de la empresa, se recomienda tomar un número más grande de muestras en diferentes días y con diferentes sub procesos funcionando. Asimismo, se recomienda que también se analice el agua de las pozas de sedimentación.
- Se recomienda hacer un análisis de las aguas de hidratación en sales de $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ de diferentes marcas y proveedores para determinar si todas tienen el mismo grado de hidratación. Asimismo se recomienda que se haga un análisis de $\text{Cr}(\text{VI})$ en estas sales para comprobar si son las causantes de las pequeñas proporciones de cromo (VI) en las muestras de baños de curtido.
- Para comprobar la calidad de las soluciones de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ producidas, se recomienda que el curtido se haga en la fábrica, sin embargo se tendría que primero hacer una recuperación de cromo a nivel industrial para producir suficiente $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ para las dimensiones de los botales. Si se vuelve a hacer un curtido a escala de laboratorio, debe de asegurarse que los baños de curtido comiencen a temperatura ambiente o que por lo menos no estén muy fríos pues esto puede afectar la cinética de distribución del cromo en las pieles.
- Si una empresa opta por calentar la suspensión de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ para ayudar a compactarla, debe también de comprobar que los baños de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ producidos no hayan envejecido mucho y que produzcan cueros de buena calidad.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] International Council of Tanners. **Leather production -Top 30 countries - million square feet.** Disponible online en <<http://www.tannerscouncil.org/ict%20stats2008.pdf>> Consultado en Julio, 2013
- [2] Miller S, Gagnet A, Worden R. **Informe para el Ministerio de Industria, Turismo, Integración y Comercio Internacional MITINCI. Reporte Técnico para la Industria de Curtiembres en el Perú.** Lima, Perú. 3 de Abril, 1999.
- [3] Instituto Nacional de Estadística e Informática. **Perú: Informe Económico Trimestral. Enero-Marzo 2011.** Lima, junio 2011. Disponible online en <<http://www.inei.gov.pe/biblioineipub/bancopub/Est/Lib0956/libro.pdf>> Consultado en Julio, 2013
- [4] Información brindada por Cesar Ismodes. Representante Legal de Industria Peletera Peruana S.A. Enero 2013
- [5] Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, CIATEC. **Manual de Buenas Prácticas Ambientales para la Curtiembre en Centroamérica.** 2006.
- [6] Air Products. **Material Safety Data Sheet H₂S.** Disponible online en <http://avogadro.chem.iastate.edu/MSDS/hydrogen_sulfide.pdf> Consultado en Julio, 2013
- [7] Chapman D. **Water quality assesments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring.** 1996. Taylor and Francis. London 2nd ed. Pag 87 – 88
- [8] Leathernet. **Tanning.** Disponible online en < <http://www.leathernet.com/tanning.htm>> Consultado en Julio, 2013
- [9] Guthrie-Strachan J. **The Investigation, Development and Characterisation of Novel Zirconium-Based Tanning Agents.** Doctor of Philosophy Project. Rhodes University, Faculty of Science, Department of Chemistry. October 2005
- [10] European Comission. **Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins.** February 2003. Disponible online en <<http://www.epa.ie/pubs/advice/brefs/tanning.pdf>> Consultado en Julio, 2013
- [11] Covington A. **Modern tanning chemistry.** Chemical Society Reviews. 1997, 111 - 126
- [12] Nelson D, Cox M. Lehninger **Principles of Biochemistry.** 2004. Freeman and Company. 4th ed Pag 79.
- [13] Tecnología de la confección en piel. **Primera parte: De la materia prima a la piel transformada.** 2000. Maria de Perinat. EDYM, España 2009. Libro online disponible en

<<http://www.edym.com/CDpiel/part01/leccc04/capitulo2100.html>> Consultado en Mayo, 2011.

[14] BLC Leather Technology Centre. **Cleaner Technologies for Pickling and Tanning**. Disponible online en < http://www.ere-pak.com/userfiles/files/5%20Cleaner%20Technolgies%20for%20%20Pickling_Tanning.pdf > Consultado en Julio, 2013

[15] Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear (IBTEN), Centro de Investigaciones Nucleares (CIN). **Recuperación de Cromo y su Reuso en Curtiembres. Informe Final del Proyecto**. Mayo, 2004.

[16] El Peruano. Normas Legales. **Aprueban Límites Máximos Permisibles y Valores Referenciales para las actividades industriales de cemento, cerveza, curtiembre y papel. Decreto Supremo N° 003 – 2002 – PRODUCE**. Lima, Viernes 4 de octubre de 2002. Pag 230921 – 230925

[17] Covington T. **Tanning Chemistry: The Science of Leather**. 2009. Royal Society of Chemistry. Page 205-206.

[18] Trunfio G, Crini G. **The dechromatation step in wastewater treatment plants: fundamental role and optimization**. Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 12217-12223

[19] United States Department of Labor. Occupational Safety & Health Administration. **Occupational Safety and Health Guideline from Chromium III**. <<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/chromium3/recognition.html>> Febrero 2013.

[20] National Institute for Occupational Safety and Health. **Criteria for a Recommended Standard. Occupational Exposure to hexavalent chromium**. January 2013. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2013-128/pdfs/2013_128.pdf> Febrero 2013

[21] Hadjiliadis N, Sletten E.; **Metal Complexes-DNA Interactions**. West Sussex, UK. John Wiley & Sons. 2009.

[22] Jenkins. G, Hardie L. **Bile acids: toxicology and bioactivity**. RCS Publishing. Cambridge. 2008. Pag 72.

[23] EPA. United States Environmental Protection Agency. **Basic Information about Chromium in Drinking Water**. <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/chromium.cfm>> Consultado en Junio, 2011.

[24] Aravindhan R; Madhan B; Raghava Rao J; Nair B; Ramasami T; **Bioaccumulation of Chromium from Tannery Wastewater: An Approach for Chrome Recovery and Reuse**. Environmental Science & Technology. 2004, 38, 300-306

[25] Cassano A, Della Pietra L, Drioli E. **Integrated membrane process for the recovery of chromium salts from tannery effluents**. Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 6825 – 6830

[26] Marsh H, Rodriguez-Reinoso F. **Activated Carbon**. 1st edition. Elsevier. 2006.

- [27] Méndez R. **Producción limpia en la industria de curtiembre**. Universidad de Santiago de Compostela. 2007. Pag 97 – 112. Artículo: Bezama A, Márquez F. **Recuperación de reactivos de los efluentes de curtiembres: experiencias a nivel laboratorio y plantas piloto**.
- [28] APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st Ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, D.C. 2005
- [29] Mekonnen A, **Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in the Tannery Effluents of Awash and Addis Ababa Leather Industries**. M.Sc. Project. Addis Ababa University, School of Graduate Studies. Department of Chemistry. July, 2006
- [30] ASTM International. **Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils**. Designation D2974 – 07a. Descargado el 22 de Abril, 2013.
- [31] **Cleaner Technologies for Pickling and Tanning**. <<http://www.sci-pak.org/LinkClick.aspx?fileticket=adrmwmx2HC4=&tabid=76>>. Consultado en Noviembre, 2011.
- [32] El Peruano. Normas Legales. Ley N° 29037. **Ley que modifica la Ley N°28305, Ley de Control de Insumos Químicos y Productos Fiscalizados, Modifica los Artículos 296° y 297°, y adiciona el artículo 296°-B al Código Penal, sobre delito de tráfico ilícito de drogas**. Lima, martes 12 de junio de 2007. Pag 346981 – 346986
- [33] Perú 21 Edición Online. **Aprueban ley que mejorará control de insumos químicos**. 16 de mayo del 2012 <<http://peru21.pe/2012/05/16/actualidad/aprueban-ley-que-mejorara-control-insumos-quimicos-2024614>> Septiembre 2013
- [34] Merck Millipore. **Sodio hidróxido**. <https://www.merckmillipore.com/peru/chemicals/sodio-hidroxido/MDA_CHEM-106462/p_63eb.s1L71wAAAEWDeEfVhTI?WFSimpleSearch_NameOrID=106462&BackButtonText=search+results> Febrero 2013.
- [35] Merck Millipore. **Sodio hidróxido granulado**. <https://www.merckmillipore.com/peru/chemicals/sodio-hidroxido/MDA_CHEM-106467/p_63eb.s1L71wAAAEWDeEfVhTI> Febrero 2013.
- [36] Merck Millipore. **Hidróxido de calcio**. <http://www.merckmillipore.com/peru/chemicals/calcio-hidroxido/MDA_CHEM-102047/p_tbSb.s1L7zYAAAEWEeEfVhTI?WFSimpleSearch_NameOrID=hidroxido+de+calcio&BackButtonText=search+results> Julio 2013.
- [37] Quimex S.A. Telf (01) 534 2868. Consulta telefónica, Agosto 2013.
- [38] COMACSA S.A. Telf (01) 202 6363 Consulta telefónica, Julio - Septiembre 2013
- [39] Harris D. **Análisis químico cuantitativo**. Reverte, Barcelona, 2007. Apéndice F.

- [40] Sarquis J. **Colloidal Systems**. Journal of Chemical Education. 1980, 57, 602 – 605
- [41] Harris D. **Quantitative Chemical Analysis**. Freeman and Company. 2007 New York 7th ed. Pag 631- 632
- [42] Zhitkovich A., **Importance of Chromium-DNA adducts in mutagenicity and toxicity of chromium (VI)**. Chem. Res. Toxicol. 2005, 18, 3-11
- [43] Knope K, Wilson R, Vasiliu M, Dixon D, Soderholm L. **Thorium (IV) Molecular Clusters with a Hexanuclear Th Core**. Inorganic Chemistry. 2011, 50, 9696 – 9704
- [44] Stunzi H, Marty W. **Early Stages of the Hydrolysis of Chromium (III) in Aqueous Solution. 1. Characterization of a Tetrameric Species**. Inorganic Chemistry. 1983, 22, 2145-2150
- [45] Sowerby D, Audrieth L. **Inorganic Polymerization Reactions. 1. Condensation Polymerization**. Journal of Chemical Education. 1960, 37, 2 – 10
- [46] Bratby, J. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment**. 2da edicion. IWA Publishing. Londres, 2006
- [47] ECO Ingeniería S.A.S. **El Yeso**.
<http://www.ecoingenieria.org/docs/LOS_YESOS_2005.pdf > Septiembre 2013.
- [48] Industrial y Comercial Química Andina S.A.C. Telf (01) 436 5225. Consulta telefónica, Septiembre 2013.