

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**

**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN:**

**TECNOLOGIAS ECOLOGICAS RACIONALES PARA EL  
TRATAMIENTO DE EFLUENTES**

**TERCER INFORME TRIMESTRAL**

**“SISTEMA DE TRATAMIENTO FISICOQUIMICO PARA  
LA REMOCION DEL CROMO EN EFLUENTES  
INDUSTRIALES PARA SU DISPOSICIÓN FINAL”**

**Docente Responsable: Dr Máximo Fidel Baca Neglia**

**Callao, 2019**

**PERÚ**

## INFORMACION BASICA

1. INFORME TRIMESTRAL N° 3
2. PERIODO: 1° de Julio de 2019 al 30 de Setiembre de 2019
3. TITULO DE LA INVESTIGACIÓN: **“SISTEMA DE TRATAMIENTO FISICOQUIMICO PARA LA REMOCION DEL CROMO EN EFLUENTES INDUSTRIALES PARA SU DISPOSICIÓN FINAL”**
4. CENTRO DE INVESTIGACIÓN: Tecnologías ecológicas racionales para el tratamiento de efluentes.
5. PROFESOR RESPONSABLE: Dr. Máximo Fidel Baca Neglia - 1233
  - 5.1. CATEGORÍA: Asociado
  - 5.2. DEDICACIÓN: Tiempo Completo
  - 5.3. CONDICIÓN: Ordinario
6. PROFESORES PARTICIPANTES
  - 6.1. MARÍA TERESA VALDERRAMA ROJAS
    - 6.1.1. CATEGORIA: Principal
    - 6.1.2. DEDICACIÓN: Tiempo Completo
    - 6.1.3. CONDICIÓN: Ordinario
  - 6.2. JANET MAMANI RAMOS
    - 6.2.1. CATEGORIA: Auxiliar
    - 6.2.2. DEDICACIÓN: Tiempo Completo
    - 6.2.3. CONDICION: Ordinario
  - 6.3. JOSE PABLO RIVERA RODRIGUEZ
    - 6.3.1. CATEGORIA: Auxiliar
    - 6.3.2. DEDICACIÓN: Tiempo Parcial
    - 6.3.3. CONDICIÓN: Ordinario
  - 6.4. TEOFILO ALLENDE CCAHUANA
    - 6.4.1. CATEGORIA: Principal
    - 6.4.2. DEDICACIÓN: Tiempo Parcial

6.4.3. CONDICIÓN: Ordinario

6.5. ABNER JOSUE VIGO ROLDAN

6.5.1. CATEGORIA: Auxiliar

6.5.2. DEDICACIÓN: Tiempo Completo

6.5.3. CONDICIÓN: Ordinario

6.6. SERGIO LEYVA HARO

6.6.1. CATEGORIA: Asociado

6.6.2. DEDICACIÓN: Tiempo Completo

6.6.3. CONDICIÓN: Ordinario

7. ESTUDIANTES DE APOYO

|                                   |   |          |
|-----------------------------------|---|----------|
| 7.1. ARCE HUAMANI FRANKLIN        | - | 46671044 |
| 7.2. CRUZ CHIROQUE IVÁN ANTHONY   | - | 47417106 |
| 7.3. GUISELA LIZETT CONDORI APAZA | - | 44124178 |
| 7.4. DELGADO RUIZ HORACIO         | - | 41225537 |
| 7.5. JEAN PAUL SARCO INMENSO      | - | 10788316 |

## INDICE

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| <b>I.</b>   | <b>INTRODUCCIÓN</b>  | 04 |
| <b>II.</b>  | <b>AVANCE DE PROYECTO SEGÚN CRONOGRAMA</b>   | 05 |
| 2.1.        | Caracterización de los efluentes no domésticos a partir de muestras monitoreadas.                    | 05 |
| 2.2.        | Tratamiento fisicoquímico (PJ) de las muestras (puntuales y/o compuestas) de efluentes monitoreados. | 06 |
| 2.3.        | Caracterización de las muestras de efluentes tratados en la PJ.                                      | 08 |
| 2.4.        | Determinación de la eficiencia de remoción de parámetros dentro de los VMA.                          | 08 |
| 2.5.        | Resultados de las pruebas realizadas para este tercer informe parcial.                               | 09 |
| 2.6.        | Caracterización de las muestras de efluentes tratados en la PJ.                                      | 12 |
| 2.7.        | Determinación de la eficiencia de remoción de parámetros dentro de los VMA.                          | 12 |
| <b>III.</b> | <b>CONCLUSIONES RESPECTO AL AVANCE</b>   | 12 |
| <b>IV.</b>  | <b>CONCLUSIONES</b>  | 12 |
| <b>V.</b>   | <b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>  | 14 |
|             | <b>ANEXOS</b>  | 14 |

## TERCER INFORME TRIMESTRAL

### I. INTRODUCCIÓN.-

El presente proyecto de investigación denominado “**SISTEMA DE TRATAMIENTO FISICOQUIMICO PARA LA REMOCION DEL CROMO EN EFLUENTES INDUSTRIALES PARA SU DISPOSICIÓN FINAL**”, en su segundo informe, se presento parte de los resultados del tratamiento fisicoquímico para la remoción del Cromo (Cr) del efluente industrial, acondicionando el pH del efluente a 2.00 unidades, con la finalidad de remover el Cr VI a Cr III, y que los efluentes una vez tratados puedan disponerse a la alcantarillado de la ciudad como punto de disposición final, para ello debe de cumplir con la normatividad vigente, como el referido al DS N° 021-2009-VIVIENDA del 20 de noviembre 2009, su Reglamento aprobado por DS N° 003-2011-VIVIENDA del 22 de mayo 2011 y la modificatoria del DS N° 021-2009-VIVIENDA, aprobada por DS N° 001-2015-VIVIENDA del 09 de enero del 2015.

Los efluentes industriales con alto contenido de metales específicamente el Cr (VI) y Cr total que se hallan contaminados por la presencia de este metal y que sin tratamiento no cumplen con los Valores Máximos Admisibles (VMA) aprobados por el DS N° 001-2015-VIVIENDA, son los provenientes de la Industrias del Cueros (curtido de pieles), Industrias Textiles (pigmento de color), Industrias de Recubrimiento Metálico (procesos electro galvánicos), Industria Químicas (fungicidas, anticorrosivos) entre otras.

Para nuestro caso evaluaremos los efluentes de una industria galvánica, para ello, nos hemos puesto en contacto hasta con tres factorías industriales dos de las cuales se ubican en el Callao, tales como **JAHESA Aceros Inoxidables S.A.** e **Industrias del Zinc S. A.**, mientras la tercera **Grupo Forte SAC** se ubica en el distrito de Ate y que nos ha permitido una visita técnica a sus plantas y ubicar los puntos de muestreo para extracción de muestras puntuales y compuestas, cuyos resultados presentáramos en nuestro primer informe trimestral.

**II. AVANCE DEL PROYECTO SEGÚN CONOGRAMA.-** Como resultado de los avances presentamos en el segundo informe los resultados de caracterización de los efluentes no domésticos que se describen en los sub capítulos **2.1, 2.2, 2.3 y 2.4**. Como resultado de este tercer avance se presentan a partir de subcapítulo **2.5**.

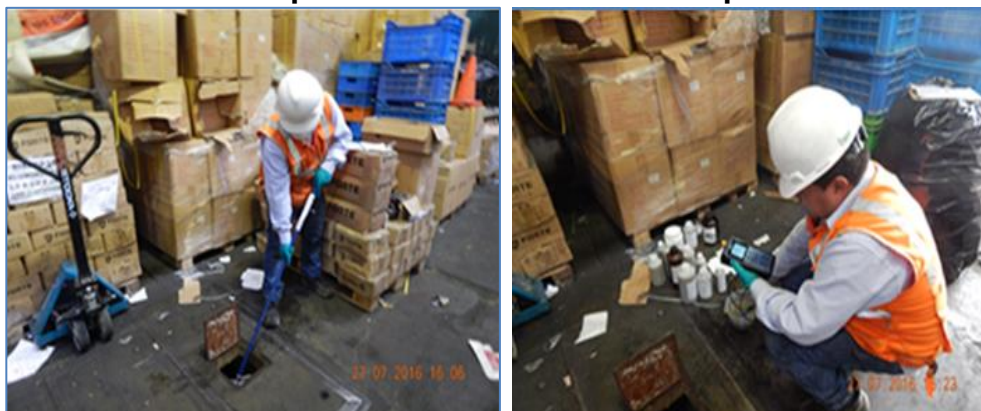
**2.1.** Caracterización de los efluentes no domésticos a partir de muestras monitoreadas.

**Tabla 1**  
**Característica del efluente en el colector principal**

| Parámetros                    | Resultado de Análisis de Colector General | Unidad | VMA DS N° 021-2009-VIVIENDA |
|-------------------------------|---|--------|-----------------------------|
| DBO <sub>5</sub>              | <b>2500</b>                               | mg/L   | <b>500</b>                  |
| DQO                           | <b>3944</b>                               | mg/L   | <b>1000</b>                 |
| Sólidos Totales en Suspensión | <b>1085</b>                               | mg/L   | <b>500</b>                  |
| Cromo total                   | <b>18.84</b>                              | mg/L   | <b>10</b>                   |
| Cromo hexavalente *           | -   | mg/L   | <b>0.5</b>                  |
| Cobre total                   | <b>24.34</b>                              | mg/L   | <b>3</b>                    |
| Plomo total                   | <b>0.734</b>                              | mg/L   | <b>0.5</b>                  |

**Nota:** \* Modificatoria por DS N° 001-2015-VIVIENDA

**Figuras 1 y 2**  
**Corresponde a la toma de muestra puntual**



**2.2.** Tratamiento fisicoquímico (PJ) de las muestras (puntuales y/o compuestas) de efluentes monitoreados.

**Protocolo de Prueba de Jarras:**

- Equipo: Prueba de Jarras (1L de capacidad/jarra), Número de jarras por prueba 4 unidades;
- Velocidad de Mezcla rápida: 120 rpm;
- Tiempo de Mezcla rápida: 1min;
- Velocidad de Mezcla lenta: 30 rpm;
- Tiempo de Mezcla Lenta: 15 min;
- Tiempo de sedimentación: 20 min.

**Reactivos utilizados:**

- Sulfato de aluminio solución al 10%, (% en Vol.);
- Polielectrolito aniónico solución al 0.5 %, (% en peso);
- Polielectrolito Catiónico al 1%, (% en peso).

**Dosis optima aplicada para análisis por laboratorio acreditado:**

- Dosis de Sulfato de Aluminio Acido: 7 ml/L;
- Dosis de Polímero Catiónico: 20 ppm
- Dosis de Polímero Aniónico dosis: 4ppm

**Resultados:**

**Figura 3**



La figura muestra el afluente acidificado a pH 2.00 al concluir la mezcla rápida y haberse dosificado los reactivos indicados en el protocolo.

**Figura 4**



La figura muestra el afluente acidificado a pH 2.00 al concluir 25 minutos de sedimentación.

**2.3. Caracterización de las muestra de efluentes tratados en las PJ.**

**Tabla 2**

| Parámetro                     | Unidad   | Inicial | Final |
|-------------------------------|----------|---------|-------|
| Turbiedad                     | NTU      | 680     | 7.0   |
| pH                            | Unidades | 4.5     | 2     |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno | mg/L     | 40.6    | 7.1   |
| Demanda Química de Oxígeno    | mg/L     | 183.6   | 62.3  |
| Cromo Total                   | mg/L     | 11.57   | 8.6   |
| Cobre total                   | mg/L     | 2.22    | 1.2   |
| Plomo Total                   | mg/L     | 0.028   | 0.017 |

**2.4. Determinación de la eficiencia de remoción de parámetros dentro de los VMA.**

**Tabla 3**

| Parámetro                     | % Remocional |
|-------------------------------|--------------|
| Turbiedad                     | 98.97        |
| pH                            | -            |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno | 82.51        |
| Demanda Química de Oxígeno    | 66.06        |
| Cromo Total                   | 25.66        |
| Cobre total                   | 45.94        |
| Plomo Total                   | 64.70        |



**2.5. Resultados de las pruebas realizadas para este tercer informe parcial.-** Estas pruebas de jarras de simulación del tratamiento físico químico, se realizaron a partir del resultado de las pruebas anteriores que se trabajaron a pH 2.00, separado los sedimentos y elevar el pH a 11.00, con la dosis de soda caustica, seguida de la dosis de los polímeros catiónicos y aniónico, con el fin de reducir el Cromo VI a Cromo III.

**Protocolo para las pruebas de jarras.-** se continuó con el mismo protocolo utilizado para las pruebas a pH ácido (2.00), en esta segunda parte se trabajara a pH básico, con los siguientes reactivos y dosis:

**Reactivos utilizados:**

- Soda Caustica al 40% (% en Peso.);
- Polielectrolito aniónico solución al 0.5 %, (% en peso);
- Polielectrolito Catiónico al 1%, (% en peso).

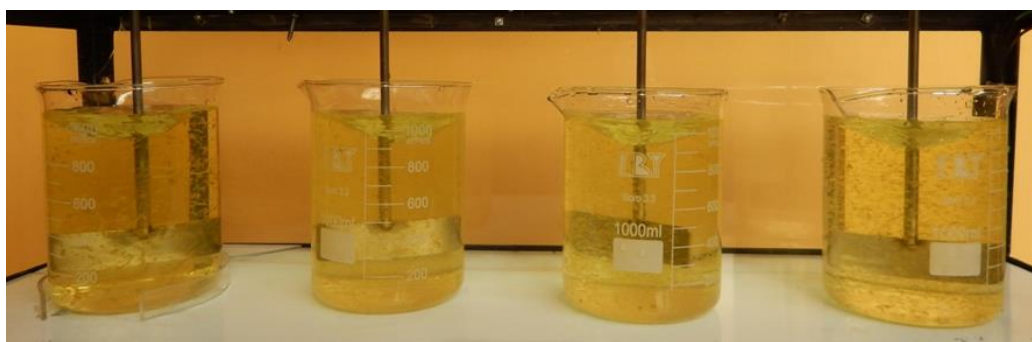
**Dosis optima aplicada para análisis por laboratorio acreditado:**

- Dosis de Soda Caustica: 3.5 ml/L;
- Dosis de Polímero Catiónico: 25 ppm
- Dosis de Polímero Aniónico dosis: 1ppm

**Resultados:**

La figura 5, corresponde al efluente a un pH de 11.00 inmediatamente después que se le dosifico la Soda Caustica y los polímeros catiónicos y aniónicos, durante el periodo de mezcla rápida.

**Figura 5**



Dosis de Soda Caustica: 3.5 mL  
Dosis de Polímero Catiónico: 25 ppm  
Dosis de Polímero Aniónico: 1 ppm

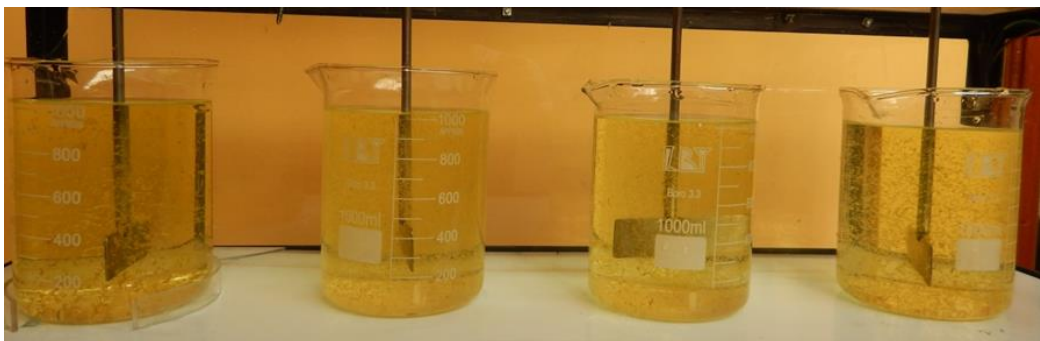
La figura 6, corresponde a la muestra del efluente durante su etapa de floculación:

**Figura 6**



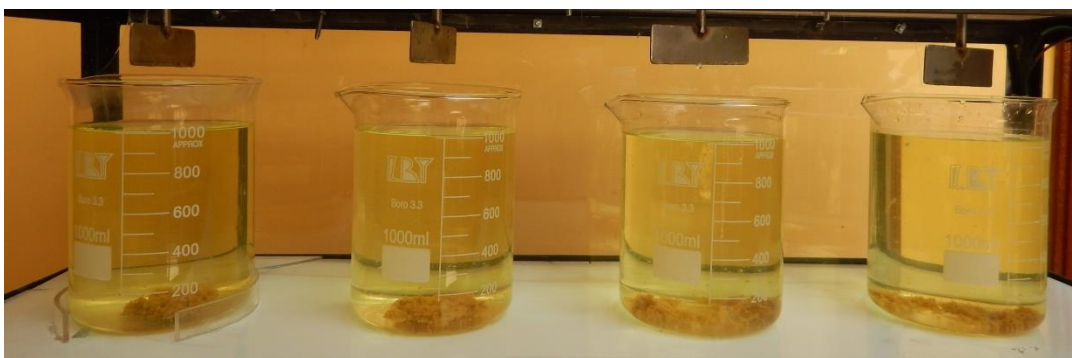
La figura 7, corresponde al concluir el periodo de floculación de 15 minutos, y detenerse las paletas de agitación.

**Figura 7**



La figura 8, corresponde al concluir periodo de sedimentación de 20 minutos, en el que se retiraron previamente las paletas de agitación luego que se detuvo la agitación.

**Figura 8**

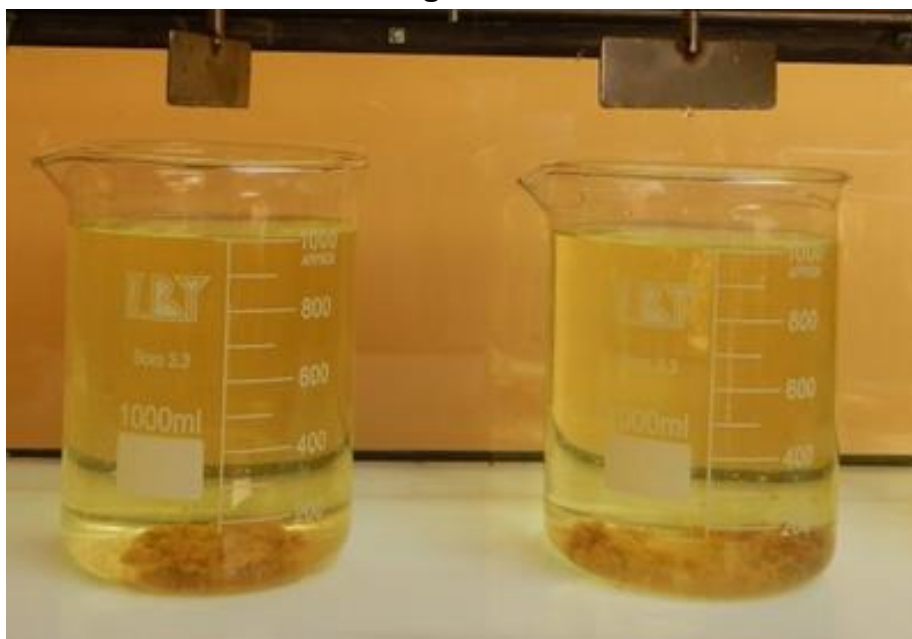


**Figura 9**



La figura muestra el afluente acidificado a pH 2.00, que luego será dosificado de soda caustica para elevar el pH a 11.00 unidades, para inmediatamente dosificar el polielectrolito, previamente a la dosificación de reactivos se extraen los lodos o sedimento.

**Figura 10**



Después de la sedimentación de 20 minutos, se extraen el efluente para el análisis de calidad sin arrastrar los sedimentos, que se muestra en la tabla 4

## 2.6. Caracterización de las muestra de efluentes tratados en las PJ.

**Tabla 4**

| Parámetro                     | Unidad   | Inicial | Acondic. | Final |
|-------------------------------|----------|---------|----------|-------|
| Turbiedad                     | NTU      | 7.0     |          | 3.20  |
| pH                            | Unidades | 2.0     | 11.00    | 8.00  |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno | mg/L     | 7.1     |          | 2.1   |
| Demanda Química de Oxígeno    | mg/L     | 62.3    |          | 22.3  |
| Cromo Total                   | mg/L     | 8.6     |          | 3.50  |
| Cobre total                   | mg/L     | 1.2     |          | 0.8   |
| Plomo Total                   | mg/L     | 0.017   |          | 0.010 |

## 2.7. Determinación de la eficiencia de remoción de parámetros dentro de los VMA.

**Tabla 5**

| Parámetro                     | % Remocional |
|-------------------------------|--------------|
| Turbiedad                     | 54.28        |
| pH                            | -            |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno | 70.42        |
| Demanda Química de Oxígeno    | 64.20        |
| Cromo Total                   | 59.30        |
| Cobre total                   | 33.33        |
| Plomo Total                   | 41.17        |

### III. CONCLUSION RESPECTO AL AVANCE.-

Las pruebas preliminares demuestran que es posible remover el Cromo total (Cr VI y Cr III), la remoción en pH 2.00 hasta 25.66%, es decir de 11.57 mg/L (Valor por encima de VMA) a 8.6 mg/L (valor que se halla menor a 10 mg/L = VMA), y a pH 11.00 se logra alcanzar una remoción de 59.30%, logrando un total de remoción de 69.74 %, para el caso del Cobre y Plomo total se encontró una reducción de 98.25 % y 64.28 % respectivamente, es decir a los valores finales de 0.8 mg/L y 0.010 mg/l respectivamente es decir a valores que se hallan menores a los VMA exigidos por el DS N° 021-2009 – VIVIENDA.

### IV. CONCLUSIONES.-

Corresponde, básicamente a la reducción del Cromo presente en el efluente, que permite reducirse el Cromo VI a Cromo III variando el pH de la solución o del efluente, como se muestra en la tabla 6 que muestra las características

preliminar de la muestra puntual extraída, en el colector principal y de ahí la reducción de cada uno de los parámetros evaluados bajo las condiciones de pH y dosificación de los reactivos utilizados.

Tabla 6

**Características del efluente después del tratamiento fisicoquímico sometido bajo las condiciones de pH de 2 y 11 unidades**

| Parámetro                     | Unidad   | Inicial | A pH 2.00 | A pH 11.00 |
|-------------------------------|----------|---------|-----------|------------|
|                               |          |         | Final     | Final      |
| Turbiedad                     | NTU      | 680     | 7.0       | 3.20       |
| pH                            | Unidades | 4.5     | 2         | 8.00       |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno | mg/L     | 40.6    | 7.1       | 2.1        |
| Demanda Química de Oxígeno    | mg/L     | 183.6   | 62.3      | 22.3       |
| Cromo Total                   | mg/L     | 11.57   | 8.6       | 3.50       |
| Cobre total                   | mg/L     | 2.22    | 1.2       | 0.8        |
| Plomo Total                   | mg/L     | 0.028   | 0.017     | 0.010      |

En la tabla se muestran los parámetros que exceden los VMA, contenidos en el efluente sin tratamiento, tales como, DBO<sub>5</sub>, DQO, SST, Cr total, Cu total y Pb total. Debido a ello, se plantea la exigencia de tratar los efluentes para cumplir con alcanzar los VMA para aquellos parámetros que exceden estos previos a su disposición final, que es la alcantarilla o colector público, por ello se debe aplicar un tratamiento, del tipo fisicoquímico, para ello se simula el tratamiento a través de las pruebas de jarras, cuyos resultados se muestran en la columna denominada **A pH 2.00** de la tabla, lográndose estos valores en la Pruebas de Jarras luego de la dosificación óptima de los reactivos tales como:

- Dosis de Sulfato de Aluminio Acido: 7 ml/L;
- Dosis de Polímero Catiónico: 20 ppm
- Dosis de Polímero Aniónico dosis: 4ppm

Obteniéndose como resultado que todos los parámetros analizados se hallan por debajo de los VMA exigidos por el DS N° 021-2009 – VIVIENDA., no obstante estos resultados y por otras experiencias se hizo necesario trabajar a pH 11.00 a fin de reducir el Cr VI a Cr III, siendo la dosis óptima como resultado de varias pruebas, el siguiente:

- Dosis de Soda Cautica: 3.5 ml/L;

- Dosis de Polímero Catiónico: 25 ppm
- Dosis de Polímero Aniónico dosis: 1ppm

Mostrándose los resultados en la columna denominada **A pH 11.00**, acondicionamiento bajo el protocolo de las pruebas de jarras, que permitió mejorar las condiciones del efluente para cada uno de los parámetros evaluados.

## V. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.-

Se revisan los siguientes materiales bibliográficos.-

Acosta et al. (2009). **Identificación del Manejo de Metales de Vertimientos de la Industria Galvánica.** Gestión Integral en Ingeniería Neogranadina.

G. Salas Carlotta, (2005); **“Reúso de cromo en el tratamiento de Efluentes de una curtiembre”**, Revista Peruana Química, Ingeniería Química, Vol. N° 2, 2005. Páginas 61 - 67.

G. Espinosa Narváez & G. Mera Córdoba, (2015), **Alternativas ambientales para la remoción de cromo hexavalente en residuos líquidos de los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño.** Tesis de Maestría en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente. Manizales – Colombia.

Orozco Barrenechea C. et. al. (2004); **Contaminación Ambiental – Una visión desde la Química;** Ed. Thomson, España.

## ANEXOS.-

Presentamos las actividades desarrolladas por los docentes miembros del centro de investigación:

**a. Docentes:** Dr. Máximo Baca Neglia

Revisando el proyecto de tesis de los estudiantes:

|                      |   |
|----------------------|---|
| BAZALAR RENZO ARROYO | - |
| ORTEGA MANUEL RAMOS  | - |

**Título del Proyecto de Tesis.-** “Remoción del Cadmio y del Cromo presente en los efluentes generados por la industria galvánica, mediante la electrocoagulación”

**b. Docentes:** Lic. Janet Mamani Ramos.

Ing. Josué Vigo Roldan

Lic. Sergio Leyva Haro

Dr. Máximo Baca Neglia

Revisando el informe final de tesis de los estudiantes:

ARCE HUAMANI FRANKLIN - 46671044

CRUZ CHIROQUE IVÁN ANTHONY - 47417106

**Título del Proyecto de Tesis.-** “Tratamiento del efluente industrial de una planta de beneficios de reses, mediante el método de electrocoagulación a flujo continuo”,

Se programa la sustentación para llevarse a cabo en la última primera quincena del mes de Setiembre.

**c. Docentes:** MsC. Teresa Valderrama Rojas

Dr. Pablo Rivera Rodríguez

Mg. Allende Ccahuana Teófilo

Dr. Máximo Baca Neglia

Revisando el proyecto de tesis de los estudiantes:

GUISELA LIZETT CONDORI APAZA - 44124178

DELGADO RUIZ HORACIO - 41225537

JEAN PAUL SARCO INMENSO - 10788316

**Título del Proyecto de Tesis.-** “Evaluación de la eficiencia del reactor biológico secuencial de la planta piloto FIARN utilizando microorganismos eficaces en el tratamiento de efluentes residuales domésticos para su reúso en el riego de áreas verdes”

**d. Docentes:** Lic. Janet Mamani Ramos.

Ing. Josué Vigo Roldan

Lic. Sergio Leyva Haro

MsC. Teresa Valderrama Rojas

Dr. Pablo Rivera Rodríguez  
Mg. Allende Ccahuana Teófilo  
Dr. Máximo Baca Neglia

Revisión bibliográfica para el Proyecto en ejecución, denominado: “SISTEMA DE TRATAMIENTO FISICOQUIMICO PARA LA REMOCION DEL CROMO EN EFLUENTES INDUSTRIALES PARA SU DISPOSICIÓN FINAL”

### **TRATAMIENTO DE EFLUENTES DEL PROCESO DE CURTIDO AL CROMO**

Petia Mijaylova Nacheva, Socorro López Armenta,  
Lina Cardoso Vigueros, Esperanza Ramírez Camperos

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Subcoordinación de Tratamiento de Aguas Residuales, Paseo Cuauhnáhuac No.8532, Progreso, Jiutepec, Morelos, México, C.P.62550;  
telfax: (73)19-43-66, e-mail: petiam@chac.imta.mx

Palabras clave: tratamiento de aguas residuales; remoción de cromo; curtido de pieles.



## RESUMEN

El efluente del proceso de curtido de pieles contiene la mayor parte del cromo trivalente presente en las aguas residuales de la industria de curtido de pieles. Para contribuir a la solución de la problemática relacionada con la descarga de grandes cantidades de cromo al ambiente por parte de las empresas curtidoras, se realizó el presente estudio que incluye pruebas en laboratorio y en planta piloto. La remoción del cromo trivalente se realizó mediante precipitación, comparando tres agentes precipitantes ( $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y la separación del precipitado por sedimentación. Las pruebas se realizaron con soluciones sintéticas y aguas reales, determinando la inhibición del proceso de precipitación del cromo trivalente por la presencia de otros contaminantes en el agua problema. Se estudió la posibilidad de acelerar el proceso de sedimentación mediante la incorporación de módulos laminares y con adición de polímeros. La recuperación del cromo para su reuso en el proceso de curtido se realizó mediante la acidificación de los precipitados comprimidos con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Con los tres reactivos precipitantes, utilizando reactores intermitentes o en continuo, se puede lograr una remoción del cromo trivalente mayor al 99.7% en las aguas residuales del proceso de curtido de pieles. Mayores eficiencias a menores dosis se obtienen con el  $\text{Ca(OH)}_2$ , hasta 99.88%, y la sedimentación y la compresión son más efectivos para la separación del precipitado. En el caso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para obtener una eficiencia de 99.7% se necesitan dosis cuatro veces mayores que las de los hidróxidos de sodio y calcio. Además de la remoción de cromo, en el tratamiento del agua residual mediante precipitación - sedimentación, se logra remover alrededor del 50% de la DQO%. También se remueven los SST, al 80% con los hidróxidos y al 45% con el carbonato de sodio. La aplicación del  $\text{Ca(OH)}_2$  permite reducir también la salinidad del agua en un 30%. La separación del precipitado por sedimentación puede ser acelerada mediante la implementación de módulos laminares, lo cual permite aumentar casi dos veces la velocidad de sedimentación. Los tiempos de retención en la zona de sedimentación en este caso pueden ser reducidos a 10h para el caso de  $\text{Ca(OH)}_2$  y a 20 h cuando se utilizan el  $\text{NaOH}$  o el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La precipitación con  $\text{Ca(OH)}_2$ , combinada con un proceso de sedimentación con módulos de placas inclinadas y la posterior acidificación del precipitado, permiten alcanzar en el producto acidificado concentraciones de  $\text{Cr}^{3+}$  de 16,800-23,000 mg/L.

## INTRODUCCIÓN

La industria de curtido de pieles tiene altos índices de consumo de agua y respectivamente genera grandes cantidades de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica, sólidos, salinidad, grasas y presencia de contaminantes específicos, tales como cromo, sulfuros y amoníaco. La cantidad y las características de las aguas residuales dependen sobre todo de la combinación de operaciones y procesos que utiliza cada una de las categorías de este sector industrial, así como del tipo y los métodos de conservación de las pieles, y de las sustancias químicas utilizadas en las diferentes fases del procesamiento. Influye también el orden en que se llevan a cabo las operaciones y en general el control del proceso de producción. El índice de descarga reportado por la U.S. EPA (1980) varía desde 14 hasta 116 L de aguas residuales por kg de materia prima.

En México las pieles que se curten son sobre todo de bovino y el 80% de las curtidorías utilizan las cuatro fases del proceso de producción: la ribera, en donde se efectúa la limpieza de la piel; el curtido, mediante el cual se imparte estabilidad química y física a la piel para evitar putrefacción y transformarla en cuero; el acabado húmedo, por medio del cual se logra dar al cuero la suavidad, el color y otras características especiales; y el acabado seco, en el cual se le imparte a la piel las características que el mercado impone para cada producto, como son laqueado, grabado, etc. (SAPAL, 1997). El índice de descarga que se ha determinado para la industria de curtido en México está en el rango de 29 - 96 L por kg de materia prima (SRH, 1974). Todavía solamente el 1% de las plantas curtidoras cuentan con instalaciones adecuadas para el tratamiento de las aguas residuales (CIC, 1996). Generalmente el único pretratamiento que se les da a los efluentes es la remoción del material grueso mediante la instalación de rejillas. Algunas industrias que descargan a cuerpos naturales de agua, tienen fosas de sedimentación para retener una parte de los sólidos suspendidos. Los lodos formados en estas fosas se extraen periódicamente y se llevan a rellenos sanitarios. Las industrias ubicadas en las ciudades descargan al alcantarillado municipal, generalmente sin ningún pretratamiento especial. Algunas industrias reutilizan las sustancias químicas mediante recirculación de los

baños agotados. La falta de sistemas de control integral de la contaminación en el sector ha provocado serios problemas ambientales en las regiones de mayor concentración de empresas curtidoras.

El proceso de curtido constituye la etapa básica en la fabricación de pieles. La selección de un proceso mineral, vegetal o mixto depende fundamentalmente del origen de la piel y las características que deben adquirir éstas durante el proceso. Por otro lado, el uso de sales de cromo o materiales de origen vegetal determina la presencia y el contenido de cromo en las aguas industriales. En efluentes de empresas que aplican curtido al cromo, la concentración de este metal puede llegar hasta 390 mg/l (U.S. EPA, 1980). En México, como en la mayoría de los países del mundo, el curtido al cromo es el método preferido para la producción de pieles suaves de bovino ya que permite obtener productos de alta calidad. Otra ventaja es la menor duración de este proceso comparado con el curtido con agentes vegetales. Considerando que el 92% de los establecimientos registrados en las cámaras de curtido en México aplican el curtido al cromo y que las concentraciones promedio para los diferentes tamaños de plantas varían entre 26 y 78 mg Cr<sup>3+</sup>/L (SRH, 1974), se calcula que al ambiente se descargan alrededor de 418 t de cromo trivalente al año. La toxicidad crónica del cromo trivalente en aguas naturales con una Dureza de 100 mg/L es de 0.21 mg/L (U.S. EPA, 1980), mucho menor que la toxicidad crónica del cromo hexavalente. A pesar de esto, las descargas de las curtidoras pueden provocar toxicidad por presencia de Cr<sup>3+</sup> en cuerpos receptores con pequeña capacidad de dilución. En los ríos más grandes el cromo se adsorbe y acumula en los sedimentos, por lo cual también constituye un peligro potencial de intoxicación. Para prevenir estas situaciones, la mayoría de los países del mundo han restringido el contenido de cromo trivalente en las descargas a aguas superficiales a 1-2 mg/L (Alves *et al.*, 1993). En México, el límite máximo permitido para la concentración del cromo total varía entre 0.5 y 1.0 mg/L como promedio mensual y entre 1.0-1.5 mg/L como promedio diario, dependiendo del tipo del cuerpo receptor (NOM-001-ECOL-1996).

Referente a la disposición de aguas con presencia de cromo trivalente al suelo, se ha visto que esta forma del cromo tiene muy baja movilidad en el suelo, por lo que prácticamente no es disponible para las plantas (Adriano, 1986; Palmer, 1991). Sin embargo, existe la posibilidad de que los ligandos orgánicos y las condiciones ácidas del suelo aumenten la movilidad del Cr<sup>3+</sup>, por lo cual éste puede penetrar a mayores profundidades y provocar la contaminación de los mantos freáticos. La presencia de MnO<sub>2</sub> en el suelo también puede catalizar la oxidación del Cr<sup>3+</sup> a la forma más tóxica y más móvil, que es el cromo hexavalente (Nakayama *et al.*, 1981; Eary and Rai, 1987; Bartlett, 1991). Es por esto que en muchos países, el uso en la agricultura de las aguas residuales y de los lodos residuales de las curtidoras se restringe, a pesar de su alto poder fertilizante para el suelo (Macchi *et al.*, 1991). En México la NOM-001-ECOL-1996 no prohíbe el uso de estas aguas para riego, siempre y cuando la concentración del Cromo Total sea menor de 0.5 mg/L como promedio mensual y menor de 1.0 mg/L como promedio diario, las G y A sean menores que 15-25 mg/L y se cumplan las condiciones bacteriológicas para este efecto.

Otro aspecto importante relacionado con la toxicidad del cromo trivalente es su efecto en los sistemas de tratamiento biológico. La tolerancia de los sistemas de lodos activados y sus modificaciones se reporta de 48 a 50 mg/L (Balei, 1965; Szpyrkowicz, 1991). También se ha demostrado que en un sistema de lodos activados, en el rango de pH entre 5 y 9, se puede lograr una remoción de Cr<sup>3+</sup> de 55-60%, relacionada sobre todo con la fase sólida (Imai *et al.*, 1990). Esto indica que aún cuando se tenga una concentración de cromo trivalente tolerada por la biomasa en el sistema de tratamiento biológico, su capacidad de remoción de cromo no es suficiente para alcanzar los límites normativos en el efluente. Para detener el transporte del cromo al medio ambiente y evitar la complicación en el manejo del exceso de biomasa por acumulación de cromo en ésta, se necesita de un pretratamiento físico - químico.

La mayoría de los trabajos referentes a la tratabilidad de las aguas residuales de la industria de curtido presentan resultados de la remoción de cromo trivalente obtenidos en el pretratamiento de los efluentes totales de las plantas. Dependiendo de las características específicas de las aguas residuales estudiadas, se reportan resultados diferentes, desde 90 hasta 99.9% de remoción, obtenidos con la aplicación del proceso de coagulación - sedimentación utilizando coagulantes minerales, en forma individual o combinada (Tsotsos, 1986; Sendül *et al.*, 1993; Kabdasli *et al.*, 1993; Garrote *et al.*, 1995).

Sin especificar de la procedencia de las aguas con cromo, Lankford *et al.* (1990) menciona que la remoción de cromo trivalente es más efectiva a un pH entre 8.5 y 9.5, y que las aguas tratadas con cal sedimentan mejor que las tratadas con sosa cáustica. Después del tratamiento con ésta última, puede ser necesaria una filtración. Eckenfelder (1989) presenta los siguientes niveles alcanzables de  $\text{Cr}^{3+}$  en los efluentes tratados aplicando diferentes métodos: 20-170  $\mu\text{g/L}$  mediante precipitación a un pH=10; 50  $\mu\text{g/L}$  mediante precipitación a pH=10 más filtración; 10  $\mu\text{g/L}$  mediante precipitación con cal y sulfuro más filtración. Tampoco se especifica la procedencia del agua y la concentración inicial del cromo trivalente. Las concentraciones remanentes después de la aplicación de cualquier proceso unitario dependen en gran medida de la concentración del cromo en el agua cruda y de la composición de ésta, ya que en ella pueden estar presentes agentes acomplejantes. Uno de ellos es por ejemplo el amonio cuya presencia en el agua puede aumentar 3 veces la concentración del cromo remanente comparada con un resultado en agua sin amonio (Lankford *et al.*, 1990). La composición del agua influye también en el pH óptimo para la precipitación del metal. El agua de los baños de curtido contiene amoníaco así como también un alto contenido de materia orgánica, la cual puede contribuir al efecto de formación de complejos de Cromo y disminuir el alcance del proceso de precipitación para remover el cromo del agua residual.

Considerando la estrategia de reducción - eliminación de los desechos industriales, en el análisis de los efluentes individuales de los procesos de producción de pieles, se han visto posibilidades de disminuir el consumo de agua y reutilizar sustancias químicas mediante la recirculación de baños agotados después de un tratamiento local o recuperar las sustancias mediante tratamientos específicos. Uno de estos casos es el efluente del proceso de curtido al cromo, el cual representa de 5 a 10% del volumen total de la descarga, pero contiene la mayor parte del cromo que diariamente descarga la industria en concentraciones desde 2,000 hasta 8,000 mg/L (Nemerow, 1980; U.S. EPA, 1980; Tiravanti *et al.*, 1996). La recuperación del cromo trivalente de este efluente es una alternativa que además de evitar la contaminación del medio ambiente, ofrece la oportunidad de realizar un ahorro muy importante para la industria. En la literatura se menciona la posibilidad de realizar la recuperación del  $\text{Cr}^{3+}$  mediante precipitación con agentes alcalinos, separación con filtoprensas del precipitado y su posterior acidificación (Nemerow, 1980; U.S. EPA, 1980). No obstante, no se dispone de resultados precisos sobre la efectividad de la aplicación de los diferentes reactivos y de la combinación de procesos, sobre el efecto de la materia orgánica y del amonio, presentes en el agua problema. Es escasa y parcial la información referente a los parámetros de diseño y operación. Todo esto dificulta la implementación de este método de tratamiento *in situ* del efluente del proceso de curtido. Para la separación del precipitado se recomienda utilizar filtración, pero no se dispone de información referente a la capacidad de la sedimentación, un método más económico, para realizar la separación del precipitado con objetivo de una posterior reutilización.

Tiravanti *et al.* (1996) aplica el intercambio iónico con resinas especiales para la recuperación y remoción de  $\text{Cr}^{3+}$  del efluente del proceso de curtido, el cual es una mezcla de los baños desgastados de curtido con las aguas residuales del lavado después del curtido. La concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  en estas aguas fue de hasta 1,600 mg/L. La tecnología logra remover 90% del  $\text{Cr}^{3+}$ , el cual se recupera mediante la regeneración de las resinas. Esto significa que en el efluente queda una concentración de cromo de 160 mg/L, lo que constituye una alta aportación de cromo al efluente total.

Para contribuir a la solución de la problemática ambiental que provoca la presencia del cromo trivalente en las descargas de la industria de curtido de pieles y considerando la prioridad de ahorro de materias primas, se realizó el presente trabajo cuyo objetivo fue estudiar la tratabilidad del efluente del proceso de curtido al cromo mediante precipitación química con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , y separación del precipitado por sedimentación, así como la recuperación del  $\text{Cr}^{3+}$  por acidificación del sedimento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### MECANISMO DE LA REMOCIÓN Y RECUPERACIÓN DEL CROMO TRIVALENTE MEDIANTE PRECIPITACIÓN Y ACIDIFICACIÓN

El cromo es un metal con características anfotéricas. Su hidrólisis con el aumento del pH ha sido estudiada recientemente por Rai *et al.*, 1987. Los resultados indican que las especies más importantes son  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  y  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . En el diagrama Eh-pH para las especies del cromo en solución acuosa (Figura 1), se observa que la forma predominante del cromo trivalente a un pH menor que 3 es  $\text{Cr}^{3+}$ . La especie  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$  se forma en un intervalo muy estrecho de pH, entre 6.27 y 6.84. Entre pH 7 y 11, la forma predominante es  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  y aumenta la solubilidad del hidróxido. A mayores valores de pH se forma  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  y aumenta la solubilidad del cromo. No se han encontrado evidencias de la ocurrencia de complejos polinucleares del tipo  $\text{Cr}_m(\text{OH})_n^{3m-}$ . Los sulfuros y los carbonatos del cromo son inestables. Todo esto indica que los reactivos precipitantes más factibles para la remoción del cromo trivalente son los hidróxidos, pero para la precipitación también pueden ser utilizados otros agentes alcalinos, como por ejemplo los carbonatos. Los hidróxidos que han encontrado mayor aplicación en la práctica son  $\text{NaOH}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . De los carbonatos, por su alta solubilidad y fácil manejo, el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  presenta mayor interés.

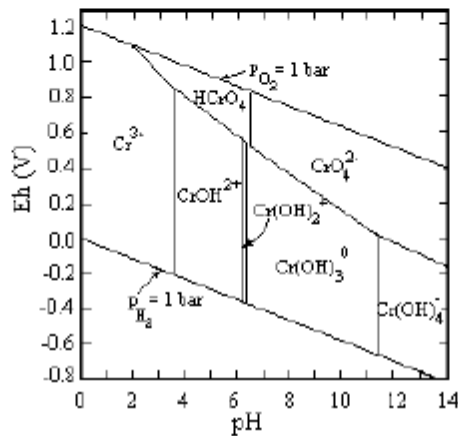
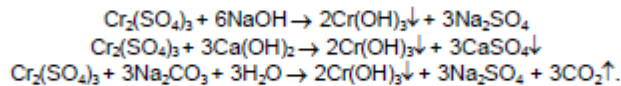


Figura 1. Diagrama Eh-pH para las especies del Cromo en solución acuosa.

Considerando que el cromo trivalente presente en las aguas residuales por tratar es generalmente un sulfato, las reacciones con los tres reactivos precipitantes serán:



A un pH 7-8, la concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  soluble en equilibrio con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es alrededor de  $10^{-9}$ - $10^{-12}$  mol/L (Dean, 1990). De esta manera, es posible alcanzar una alta eficiencia de remoción utilizando el método de precipitación de  $\text{Cr}^{3+}$ . De las ecuaciones se puede calcular estequiométricamente que para la precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$  con  $\text{NaOH}$  se necesita una dosis específica de 2.31 g  $\text{NaOH/g Cr}^{3+}$ . En la precipitación se forma 1.98 g de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  por 1 g de  $\text{Cr}^{3+}$ . El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , también formado en la reacción, es soluble y queda en la fase líquida.

Igualmente se puede calcular que para la precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$  con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se necesita una dosis específica de 2.13 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g Cr}^{3+}$ . En la precipitación se forma la misma cantidad de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  que en el caso anterior, de 1.98 g de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  por 1 g de  $\text{Cr}^{3+}$ . En la reacción con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se forma también  $\text{CaSO}_4$  cuya solubilidad en agua a una temperatura de 20°C es de 2.58 g/L. De la reacción se puede calcular que la producción del  $\text{CaSO}_4$  es de 3.92 g por 1 g de  $\text{Cr}^{3+}$ . Esto significa que en la precipitación de  $\text{Cr}^{3+}$  en concentraciones mayores de 0.658 g/L se llegaría a sobresaturación de la solución con  $\text{CaSO}_4$  y su precipitación junto con la del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . La formación de dos tipos de precipitados, en el caso de aplicar cal como reactivo químico, implica la formación de mayores cantidades de lodo en el proceso.

Para la precipitación de 1 g de  $\text{Cr}^{3+}$  con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  estequiométricamente se necesitan 3.06 g de este reactivo. Al igual que con los reactivos anteriores, se forma 1.98 g de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  por 1 g de  $\text{Cr}^{3+}$ . También se forma  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , como en el caso con el  $\text{NaOH}$ . El tratamiento con carbonato de sodio, a diferencia de los con cal y hidróxido de sodio, provoca formación de  $\text{CO}_2$ , lo cual dificulta la separación del precipitado por sedimentación.

Utilizando las propiedades del cromo, presentadas anteriormente, la recuperación del  $\text{Cr}^{3+}$  del precipitado se puede realizar mediante acidificación. La aplicación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permite obtener un sulfato de cromo según la reacción:



Para fines de recuperación del  $\text{Cr}^{3+}$  del precipitado, la presencia de  $\text{CaSO}_4$ , en el caso de precipitación con cal, no perjudica el proceso ya que este queda insoluble en la acidificación.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Mediante realización de pruebas en jarras, utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como agentes precipitantes, se definieron tiempos de contacto y dosis necesarias, pH óptimos para la realización del proceso de precipitación, la formación y la sedimentabilidad del precipitado, así como las dosis del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para el proceso de acidificación. Las pruebas se realizaron con soluciones de  $\text{Cr}^{3+}$  en diferentes concentraciones preparadas utilizando el reactivo  $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , marca Baker, 99.7% de pureza, así como con aguas reales de una industria de curtido de pieles de bovino que aplica el proceso de curtido al cromo. Se utilizó un aparato de agitación de 6 plazas marca Phipps&Bird, modelo 7790-400, utilizando la técnica "Prueba en jarras", clave CAT 16-01 del "Manual de Control de Calidad" del Laboratorio de Calidad del Agua del IMTA. Las pruebas se realizaron por duplicado utilizando como parámetro de respuesta la concentración del  $\text{Cr}^{3+}$ . Después de terminada la prueba en jarras, se removía el sobrenadante y se realizaba la acidificación del precipitado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , adicionándolo en porciones y determinando la concentración del  $\text{Cr}^{3+}$  en el acidificado a diferentes pH.

Con objeto de estudiar la posibilidad de acelerar el proceso de sedimentación del precipitado, se realizaron también pruebas con adición de polímeros. La selección de los polímeros se realizó con base en pruebas preliminares. Con cada reactivo precipitante se experimentaron tres polímeros diferentes, dos aniónicos (BUFLOC 565, BL-589) y uno catiónico (BUFLOC 590 o BUFLOC 5118), todos son poliácridamidas de alta densidad de carga y alto peso molecular.

El escalamiento de los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio a nivel piloto tuvieron como objetivo definir el rango óptimo de las variables de operación y los parámetros de diseño del sistema para la realización del proceso de remoción y recuperación del  $\text{Cr}^{3+}$  mediante precipitación, sedimentación y posterior acidificación del sedimento, en régimen intermitente y continuo. Estas pruebas se realizaron con aguas residuales reales de la industria, específicamente con aguas de los baños agotados del proceso de curtido. Para la precipitación y la acidificación se utilizaron los mismos reactivos químicos que en las pruebas en jarras. Además del control de la efectividad de remoción del cromo aplicando cada uno de los tres agentes precipitantes, se evaluó la capacidad del método para remover otros contaminantes del agua y también en cada corrida experimental se caracterizó el producto final, la solución concentrada de  $\text{Cr}^{3+}$  para reúso.

Los experimentos piloto en régimen intermitente se realizaron en tanques de 100 L para la remoción del  $\text{Cr}^{3+}$  y de 60 L para su recuperación. En cada tanque se instalaron agitadores mecánicos para realizar el mezclado. Se experimentaron tres dosis con cada uno de los reactivos precipitantes. El volumen del agua procesada en cada experimento fue de 80 L. El agua inicial y la tratada se caracterizó con los siguientes parámetros: Cromo Trivalente, DQO, SST, SSV, ST, STV y pH. Las cuatro fases del experimento se presentan en la Figura 2. La cantidad necesaria del reactivo precipitante, previamente disuelto al 10 o 20%, se adicionaba al inicio de la mezcla rápida. La duración de la mezcla rápida fue de 10 min. y de la mezcla lenta de 30 min. Durante el

mezclado se controlaban los cambios de pH. La sedimentación se realizó en el mismo tanque, quitando el agitador después de terminada la mezcla lenta. La sedimentación tuvo una duración de 24 h. En algunas pruebas, una por reactivo, la sedimentación se extendió hasta 50 h para estudiar mejor el efecto de compresión. Durante la sedimentación se controlaba el volumen del precipitado y sobrenadante, así como el cambio de pH del sobrenadante. El registro se hizo cada hora durante las primeras 10 horas y con menor frecuencia el resto del tiempo. Una vez terminado el proceso de sedimentación, se tomaba muestra del sobrenadante para los siguientes parámetros: Cromo Trivalente, DQO, SST, SSV, ST, STV, pH. El sobrenadante se sifoneaba y el precipitado se pasaba al tanque de 60 L. La fase III corresponde a la acidificación. Se arrancaba la mezcla rápida y se comenzaba la dosificación del ácido sulfúrico en porciones de 100 ml, registrando los cambios de pH después de cada adición, hasta llegar a un pH de 1.0-1.2. Se retiraba el agitador y se dejaba la solución en sedimentación durante 2 - 6 horas. Una vez terminada la sedimentación del acidificado se registraba la cantidad de sedimento formado y se muestreaba el producto final, que es la solución concentrada de  $\text{Cr}^{3+}$ , para determinar los siguientes parámetros: Cromo Trivalente, DQO, SST, SSV, ST, STV, pH.

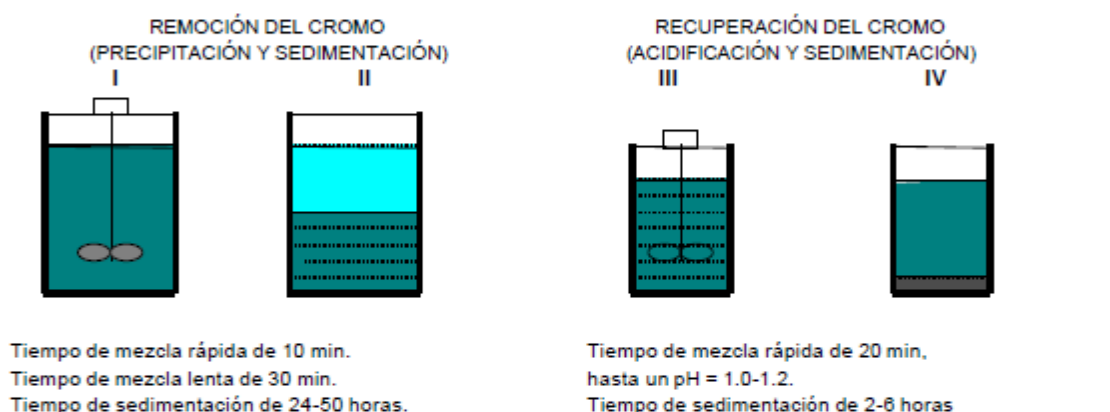


Figura 2. Fases del experimento en régimen intermitente: I - mezcla rápida y mezcla lenta, precipitación de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; II - sedimentación, descarga del agua residual tratada, separación de los sólidos a otro tanque; III - acidificación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y mezcla rápida; IV - sedimentación, separación y evaluación de la solución del  $\text{Cr}^{3+}$  recuperado.

Los experimentos piloto de remoción y recuperación de  $\text{Cr}^{3+}$  en régimen continuo se realizaron en un módulo experimental, cuyo esquema se presenta en la Figura 3. Se realizaron corridas del agua real de los baños desgastados del proceso de curtido, utilizando cada uno de los reactivos precipitantes y aplicando diferentes condiciones de operación: tres dosis en el intervalo óptimo obtenido para aguas reales, diferentes cargas hidráulicas (2 o 3 por cada dosis) y diferentes tiempos de retención en las zonas de sedimentación y de compresión del precipitado respectivamente.

Todas las corridas se realizaron incorporando en la zona de sedimentación un módulo de placas inclinadas para mejorar el proceso de sedimentación. Con cada reactivo precipitante se realizaron también pruebas con floculación, utilizando los polímeros seleccionados en las pruebas en jarras con agua real. Durante las corridas se controlaron los caudales, el pH en las cuatro cámaras de mezclado y del efluente, así como la formación de sedimento comprimido (cada 2 h). Las extracciones del precipitado sedimentado y comprimido se realizaron dependiendo de la velocidad de formación del mismo, desde 4 L cada dos horas hasta 8 L cada dos horas.

Se muestreó el influente al sistema y el efluente antes de cada cambio de algún parámetro de operación. Se determinaron los siguientes parámetros: Cromo Trivalente, DQO, SST, SSV, ST, STV y pH. En experimentos seleccionados se determinó también el COT y la conductividad del influente y del efluente del sistema. Asimismo, se muestreó el precipitado extraído del sistema antes de cada cambio. En éste se determinaron solamente SST, SSV, ST y STV. De cada muestra de precipitado se separaba una cantidad de 1 L, la cual se acidificó con Ácido Sulfúrico hasta un pH de 1-1.2, y se registró la cantidad de ácido utilizado. El acidificado se sedimentó en probetas de 1 L durante 6 horas, se registró la cantidad de sedimento formado y se muestreó la solución concentrada de  $\text{Cr}^{3+}$ , que es el producto final. En esta solución se determinó: Cromo Trivalente, DQO, SST, SSV, ST, STV, pH. En muestras seleccionadas se determinó COT y conductividad.

Todas las determinaciones de los parámetros físico-químicos en el presente trabajo se realizaron con base en las técnicas establecidas en *Standard Methods* (APHA-AWWA-WPCF, 1993). Para el análisis del cromo trivalente se aplicó el método colorimétrico 3500-Cr con el procedimiento 3030 G de digestión de las muestras con ácido nítrico - ácido sulfúrico. Se utilizó espectrofotómetro HACH DR/200.

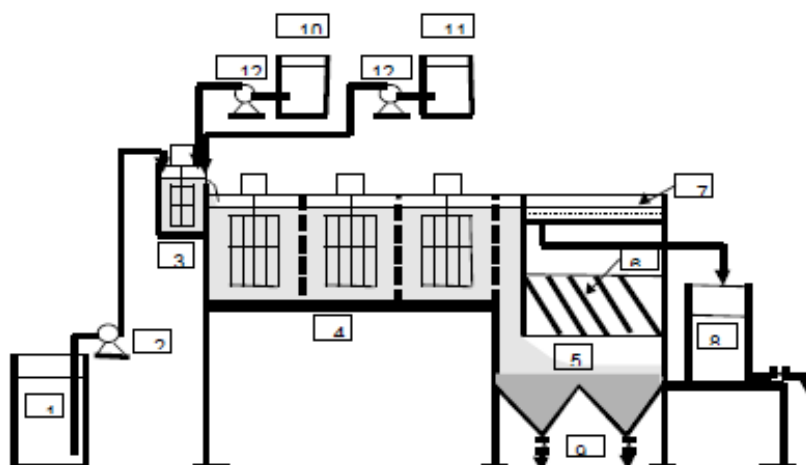


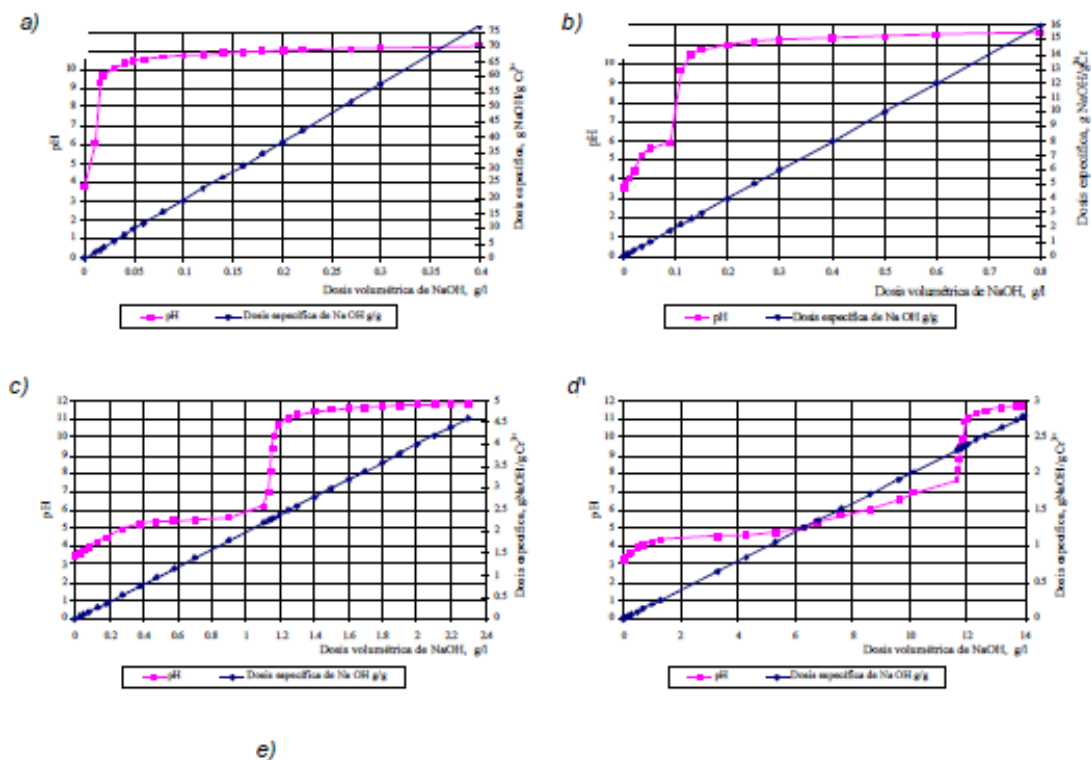
Figura 3. Esquema de la instalación experimental para el estudio del proceso de remoción del cromo trivalente en continuo: 1 - tanque de recepción del agua residual; 2 - bomba de regulación del caudal del influente a la instalación; 3 - compartimento de mezcla rápida con su respectivo agitador; 4 - tres compartimentos de mezcla lenta con sus respectivos agitadores; 5 - zona de sedimentación; 6 - placas inclinadas; 7 - canaleta; 8 - tanque de recolección del agua tratada; 9 - purga del precipitado; 10 - tanque para la solución de NaOH, o de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 11 - tanque para la solución de polímero; 12 - bombas de dosificación.

## RESULTADOS

Para determinar el rango de dosis de los agentes precipitantes a utilizar en las pruebas en jarras con objeto de alcanzar un rango de pH 7.5-10.5, se realizaron pruebas preliminares con el NaOH y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Los reactivos, disueltos en agua al 1% o al 10%, se adicionaron a jarras llenas con 1 L de soluciones de  $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , con diferentes concentraciones de  $\text{Cr}^{3+}$ : 5 mg/L; 50 mg/L; 500 mg/L; 5,000 mg/L y 10,000 mg/L. Para la

preparación de la solución de NaOH se utilizó reactivo Baker (pureza: 99.7%) y para la solución de cal se utilizó  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con una pureza de 97.1%. Solamente se utilizaron soluciones al 10% para las concentraciones de cromo de 10,000 mg/L. La agitación de las soluciones se efectuó con agitadores magnéticos. Se determinó el valor del pH después de la adición de cada porción del reactivo precipitante. Analizando los resultados de las pruebas preliminares (Figuras 4 y 5) se observa que el NaOH provoca cambios bruscos de pH en una franja muy estrecha de dosis aplicadas. Por ejemplo, en el caso de una concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  de 500 mg/L, la variación de la dosis de NaOH de 2.2 a 2.4 g/g provoca un salto de pH de 6.2 a 10.8. Se observa que la pendiente de la curva es máxima en el intervalo de dosis de 2.26 a 2.32 g/g cuando el pH varía de 7.0 hasta 10.0. En este intervalo precisamente se encuentra la dosis estequiométrica del hidróxido para la precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$ , de 2.31 g/g a la cual corresponde un pH de 9.78. El punto de inflexión corresponde a una dosis ligeramente más baja que la estequiométrica, de 2.26 g/g, que corresponde a un pH de 7.0, muy cercano al punto teórico de mínima solubilidad del hidróxido de cromo de 7.5.

En el caso de una concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  de 5,000 mg/L, nivel muy importante para este estudio ya que corresponde al nivel de concentración que se presenta en los efluentes del proceso de curtido, la franja de dosis en que se manifiesta la máxima variación de pH, de 7.5 a 11, es entre 2.3 y 2.4 g/g. En este caso, el punto de mínima solubilidad del Hidróxido de Cromo coincidió con la dosis estequiométrica y con el punto de inflexión de la curva "Dosis & pH". Se sabe que con aumento del pH después del valor 11 aumenta la solubilidad del Hidróxido de Cromo, por lo que se debe cuidar de no aplicar dosis excesivas de NaOH, tomando en cuenta el rango tan estrecho de dosis óptimas.





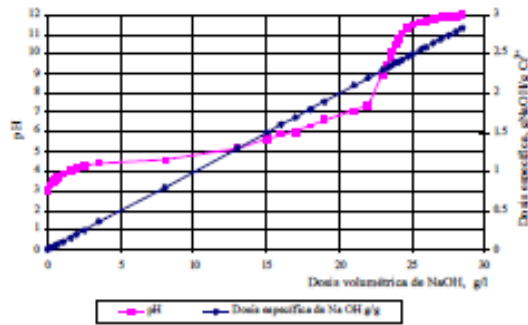
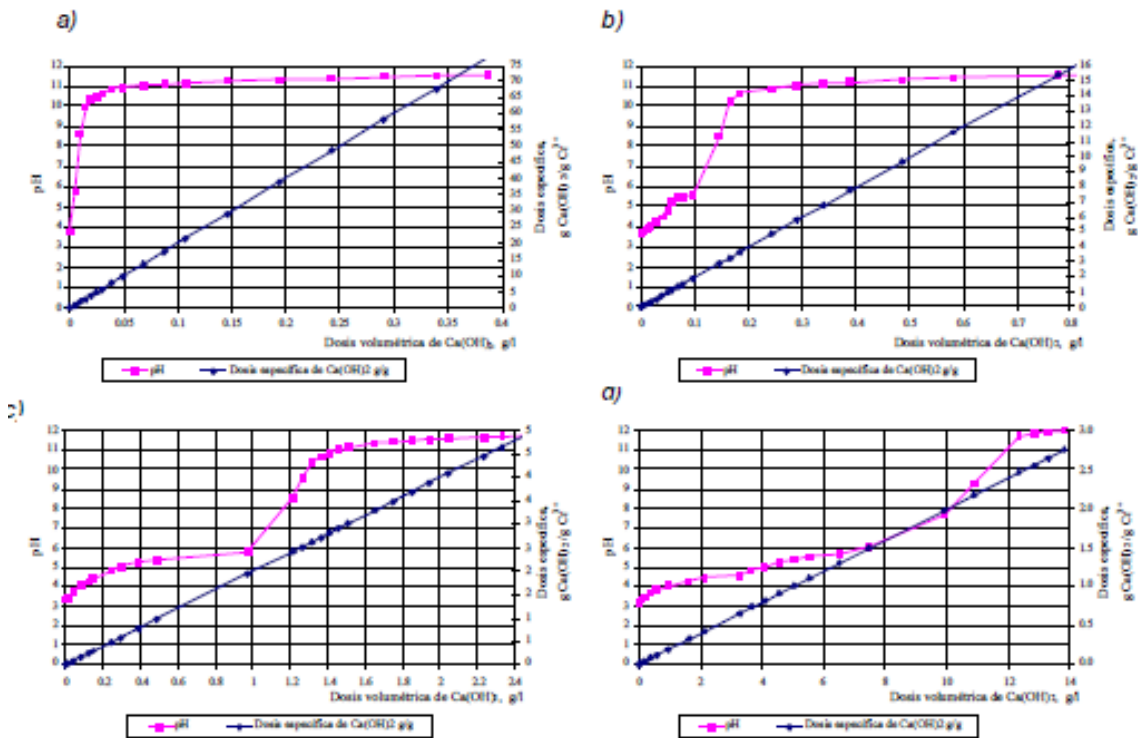


Figura 4. Dosis de NaOH necesarias para la corrección del pH de las soluciones con diferentes concentraciones de  $Cr^{3+}$ : a) 5 mg/L; b) 50 mg/L; c) 500 mg/L; d) 5000 mg/L; e) 10,000 mg/L.



e)

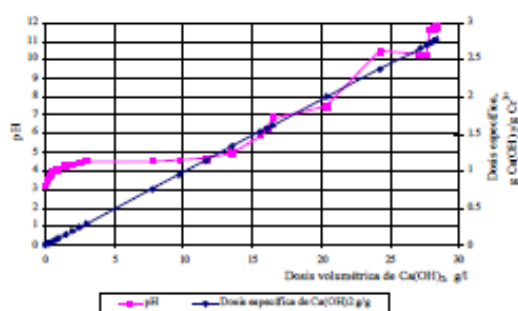


Figura 5. Dosis de Ca(OH)<sub>2</sub> necesarias para la corrección del pH de las soluciones con diferentes concentraciones de Cr<sup>3+</sup>: a) 5 mg/L; b) 50 mg/L; c) 500 mg/L; d) 5,000 mg/L; e) 10,000 mg/L.

Los resultados obtenidos con la aplicación de Ca(OH)<sub>2</sub> señalan un comportamiento parecido en la variación del pH, pero la máxima pendiente de la curva obtenida es mucho menor que en el caso con el NaOH. Cuando la concentración del Cr<sup>3+</sup> en la solución fue de 500 mg/L, el punto de inflexión de la curva se obtuvo con una dosis de 1.94 g/g, ligeramente más bajo que la dosis estequiométrica y a un pH de 5.8, más bajo que el punto teórico de mínima solubilidad del Hidróxido de Cromo. El rango de dosis que provoca la variación del pH de 7.0 a 10.0 es de 2.18 a 2.57 g/g. Este intervalo es 6.5 veces más grande que el obtenido con el NaOH para la misma variación del pH. El pH correspondiente a la dosis estequiométrica del Ca(OH)<sub>2</sub> fue de 6.87.

El experimento con 5,000 mg/L de Cr<sup>3+</sup> señala un comportamiento de variación muy similar al obtenido con la concentración en el rango menor, pero esta vez la pendiente es más ligera y con menores dosis se obtienen mayores valores de pH. El pH correspondiente a la dosis estequiométrica de 2.13 g/g esta vez fue de 8.8.

En la Figura 6 se ilustra la variación de las dosis necesarias para alcanzar determinados niveles de pH con el aumento de la concentración del Cr<sup>3+</sup> en la solución para los casos de aplicación de NaOH y Ca(OH)<sub>2</sub>. En el rango de 5-5,000 mg Cr<sup>3+</sup>/L se observa una tendencia muy clara de disminución de la dosis específica del Ca(OH)<sub>2</sub> al aumentar de la concentración inicial del Cr<sup>3+</sup> en la solución. Después de 5,000 mg/L y hasta 10,000 mg/L la dosis específica del Ca(OH)<sub>2</sub> crece muy ligeramente, por ejemplo, para el caso de pH 8.5 la dosis necesaria en este intervalo aumenta de 2.08 hasta 2.13 g/g, para el caso de pH 9 aumenta de 2.14 hasta 2.19 g/g y para alcanzar un pH 10 aumenta desde 2.26 hasta 2.38 g/g. Todos los valores de las dosis necesarias para la concentración de 10,000 mg/L de Cr<sup>3+</sup> son en un 26.3-27.0% menores que los correspondientes para la concentración de 50 mg/L. El decremento de la dosis específica que se presenta en el rango bajo de 50-500 mg/L es en un 16.3-17.0%, es decir desde 2.89 hasta 2.42 para pH de 8.5, desde 3.01 hasta 2.46 para el pH 9.0 y desde 3.24 hasta 2.57 para pH 10.0.

El fenómeno de decremento no se observa para el NaOH, sus dosis específicas permanecen casi constantes en todo el intervalo desde 50 hasta 10,000 mg/L. En el intervalo bajo de 50-500 mg/L se observaron incrementos de las dosis necesarias para aumentar el pH hasta 7.5, 8.5 y 9. Solamente en el caso de pH 10 las dosis necesarias permanecieron constantes en todo el intervalo de concentraciones de Cromo, desde 50 hasta 10,000 mg/L.

a)

b)

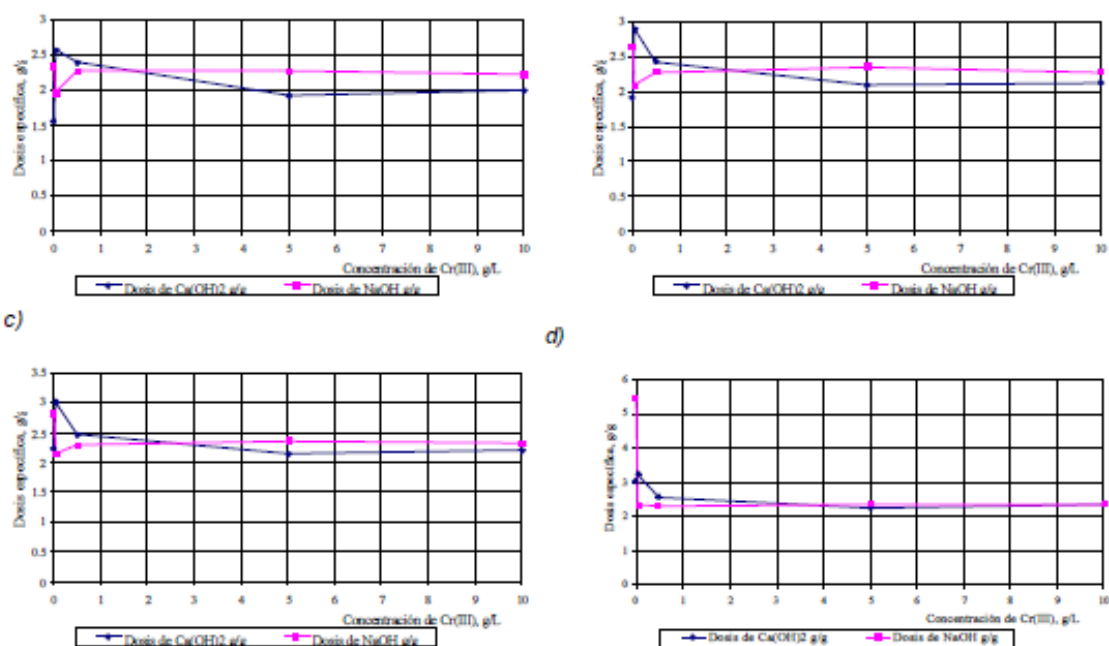


Figura 6. Variación de las dosis específicas de  $\text{Ca(OH)}_2$  y de  $\text{NaOH}$  dependiendo de la concentración inicial del  $\text{Cr}^{3+}$ : a) Dosis necesaria para alcanzar un pH de 7.5; b) Dosis necesaria para alcanzar un pH de 8.5; c) Dosis necesaria para alcanzar un pH de 9.0; d) Dosis necesaria para alcanzar un pH de 10.0.

Cabe mencionar que para 5,000 y 10,000 mg/L de  $\text{Cr}^{3+}$ , las dosis de  $\text{Ca(OH)}_2$  necesarias para la corrección del pH a valores tales como 7.5, 8.8, 9.0 y 10.0 fueron en un 5-9% menores que las obtenidas para el  $\text{NaOH}$ . Esto significa un mejor rendimiento de la cal en el rango alto de concentraciones de  $\text{Cr}^{3+}$  en las aguas.

Los resultados con concentraciones de  $\text{Cr}^{3+}$  de 5 mg/L señalan una necesidad de mayores cantidades de  $\text{NaOH}$  para la variación de pH que para el resto del intervalo de concentraciones estudiado. La cal se necesitó en sobredosis solamente en la variación hasta pH 10.

Con base en los resultados de las pruebas preliminares, se definió un rango de dosis de cada reactivo a aplicar en cada nivel de concentración de  $\text{Cr}^{3+}$ . Las primeras pruebas, con soluciones de cromo de 50 y 500 mg/L, se llevaron a cabo en las siguientes condiciones de mezclado: mezcla rápida a 150 r.p.m. durante 5 min. y mezcla lenta a 20 r.p.m. durante 30 min. Se observó que, en la mezcla lenta, la estabilización del pH ocurre completamente en 20 min. En las pruebas con mayor concentración de  $\text{Cr}^{3+}$ , la mezcla rápida se mantuvo igual (150 r.p.m. durante 5 min.). Durante la mezcla lenta se llevó a 40 r.p.m. ya que se formaba mayor cantidad de precipitado que tendía a sedimentar. La duración de la mezcla lenta se mantuvo en 30 min. y, al igual que en las pruebas anteriores, el pH se estabilizó en 20 min. Las jarras se dejaron sedimentar por 30 min. y se tomaron muestras del sobrenadante para la determinación del  $\text{Cr}^{3+}$ .

Los resultados de las pruebas en jarras con soluciones sintéticas de diferentes concentraciones iniciales de cromo en el rango desde 5 mg/L hasta 5,000 mg/L señalaron que el proceso de precipitación - sedimentación,

aplicando cualquiera de los tres reactivos NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, permite obtener eficiencias de remoción mayores de 99.9% a un pH en el rango 8.5-9.0. Con los hidróxidos se obtuvo la siguiente correlación entre la concentración remanente del Cr<sup>3+</sup> en el sobrenadante y la inicial:

$$[Cr^{3+}]_{rem.} = 0.169 \ln [Cr^{3+}]_{inicial} - 0.5926 \quad (r^2 = 0.992).$$

Con soluciones sintéticas, en el rango de interés de 4,100-4,600 mg/L de cromo trivalente, se obtuvieron eficiencias de remoción de 99.98% en los rangos de dosis óptimos para los tres reactivos precipitantes (Figura 7). La concentración remanente del cromo en el sobrenadante fue de 0.8-0.9 mg/L. Las características anfotéricas del Cr<sup>3+</sup> se manifiestan más bruscamente aplicando NaOH. No son tan drásticos los cambios aplicando los demás reactivos. Las dosis óptimas para los hidróxidos fueron de 2.7-3.0 g/g para el Ca(OH)<sub>2</sub> y de 2.9-3.0 g/g para el NaOH, mientras que para el carbonato de sodio fueron de 3.8-4.0 g/g. El rango de pH óptimo se determinó de 8.1-9.1.

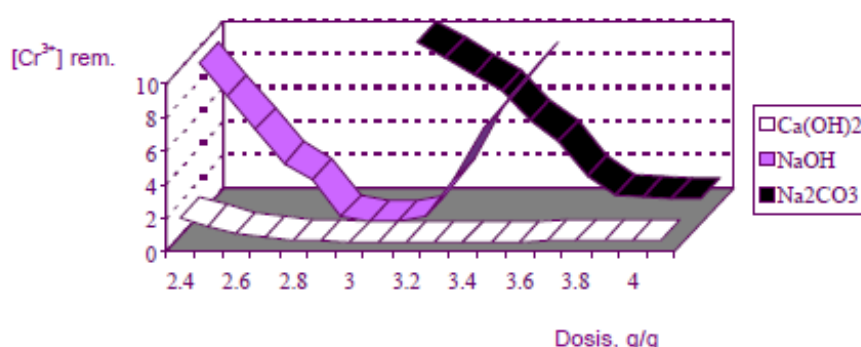


Figura 6. Remoción del cromo trivalente obtenida en soluciones sintéticas con una concentración inicial del Cr<sup>3+</sup> de 4,100-4,600 mg/L, aplicando Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como reactivos precipitantes.

Aplicando Ca(OH)<sub>2</sub>, el estudio de la sedimentabilidad del precipitado señaló la posibilidad de obtener un sedimento equivalente al 6% del volumen de la solución sintética tratada en 30 min. para las concentraciones iniciales de Cr<sup>3+</sup> de 40-500 mg/L. Para el alto nivel de concentraciones de cromo, 4,100-4,600 mg/L, se logró obtener un sedimento equivalente al 30% del volumen total de la solución tratada en 60 min. La sedimentación fue mucho más lenta en las pruebas con el NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Para concentraciones iniciales de cromo de 50-500 mg/L, en 30 min se obtenía un volumen de sedimento de 30% del inicial y para concentraciones de 4,100-4,600 mg/L, en 60 min. el precipitado representaba alrededor del 90% del volumen inicial, reduciéndose hasta un 70-80% en 16 horas.

Los balances de masa realizados a las diferentes pruebas en jarras señalan que con el NaOH se obtiene una recuperación completa de toda la cantidad de Cr<sup>3+</sup> precipitada. Utilizando Ca(OH)<sub>2</sub> como precipitante es posible obtener una eficiencia de recuperación en el proceso de acidificación, mayor de 98%. En este caso la compresión del sedimento es un factor muy importante para reducir las pérdidas de cromo al remover este sedimento. Las correlaciones obtenidas en el proceso de acidificación del precipitado formado en las pruebas con concentraciones iniciales de Cr<sup>3+</sup> de 4,100-4,600 mg/L aplicando Ca(OH)<sub>2</sub> como agente precipitante se presentan en la Figura 8. Cabe mencionar que el exceso de cal (sobredosis) no reduce la eficiencia de remoción de cromo aún a valores de pH altos, hasta 11.84, pero en la acidificación provoca formación de mayores cantidades de CaSO<sub>4</sub>, el cual es muy poco soluble y queda como precipitado en el acidificado. En la remoción del precipitado de CaSO<sub>4</sub> hay pérdidas de pequeñas cantidades de Cr<sup>3+</sup>. Si su volumen es mayor,

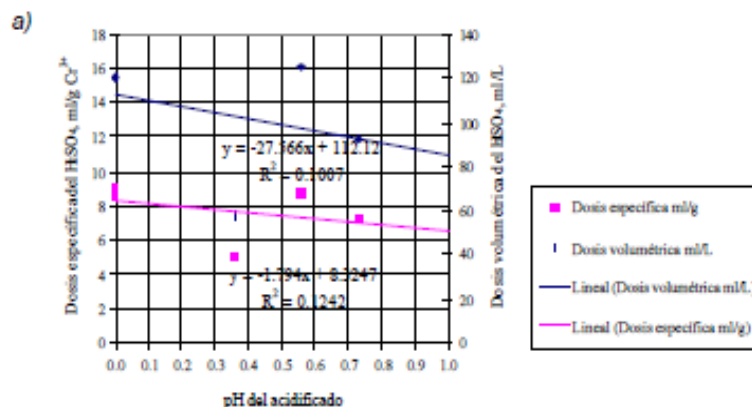
mayores serán las pérdidas. Es por esto que, además de pérdidas de reactivo, las sobredosis de cal provocan disminución de la eficiencia de recuperación del  $\text{Cr}^{3+}$ .

En la Figura 9 se ilustra la inhibición de proceso de remoción de  $\text{Cr}^{3+}$  aplicando los tres agentes precipitantes a aguas reales del proceso de curtido de pieles con una concentración inicial del cromo de 2,000 mg/L. Para los hidróxidos el rango óptimo del pH fue de 8.5-9.5 y para el carbonato de sodio de 8.3-9.2. Con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se logró obtener una eficiencia de remoción de 99.90-99.95% con 2.5-3.3 g/g del reactivo, quedándose en el sobrenadante una concentración remanente de cromo de 1-2 mg/L. Un rango ligeramente menor de dosis (2.3-2.5 g/g) permitió obtener una remoción de 99.85-99.90% quedándose en el sobrenadante una concentración remanente de 2-4 mg/L de cromo trivalente. Con el NaOH fue posible obtener una eficiencia de 99.75-99.80% con dosis óptima de 2.9-3.2 g/g, quedándose en el sobrenadante 3-4 mg/L de cromo. Con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fueron necesarios 9-11 g/g para obtener 99.55-99.70% de remoción con una concentración remanente de 6-8 mg/L.

Los resultados obtenidos en las pruebas con aguas reales con una concentración de cromo trivalente de 3,000-4,000 mg/L fueron similares a los anteriores (Tabla 1). Con los dos hidróxidos se obtuvieron eficiencias mayores de 99.8%, pero las concentraciones del cromo remanente en los sobrenadantes fueron casi dos veces mayores que en el caso anterior. Con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se obtuvo una eficiencia de 99.8% aplicando dosis casi cuatro veces mayores que las de los hidróxidos. Con dosis 4g  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{g Cr}^{3+}$ , la más cercana al rango de dosis de los hidróxidos, se obtuvo una eficiencia de 99.5%. La concentración del cromo remanente en los sobrenadantes en este caso fue 2-3 veces mayor que la obtenida con los hidróxidos.

Tabla 1. Resultados de las pruebas en jarras con aguas reales del curtido con una concentración inicial de 3,000-4,000 mg/L.

| AGENTE PRECIPITANTE              | DOSIS, g/g | pH      | REMOCIÓN DEL CROMO TRIVALENTE, % | $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{rem}}$ |
|----------------------------------|------------|---------|----------------------------------|---------------------------------|
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>NaOH | 2.3-3.2    | 8.5-10  | 99.80-99.85%                     | 5-8                             |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$         | 11-12      | 9.3-9.4 | 99.8                             | 10-11                           |
|                                  | 7-9        | 9.0-9.2 | 99.6-99.7                        | 12-13                           |
|                                  | 4          | 8.5-9   | 99.5                             | 15-16                           |



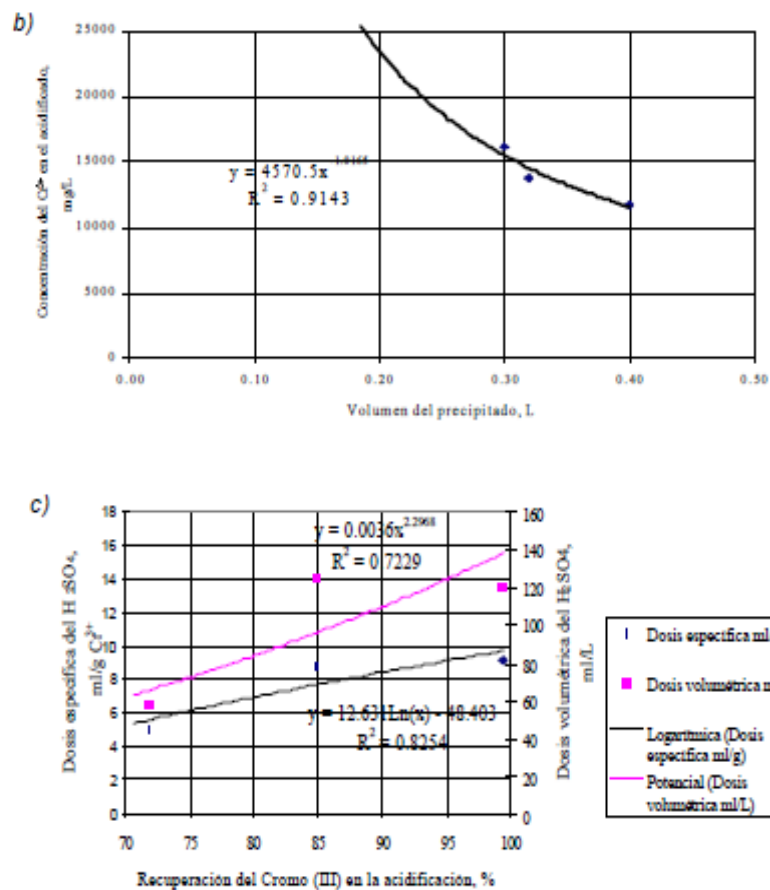
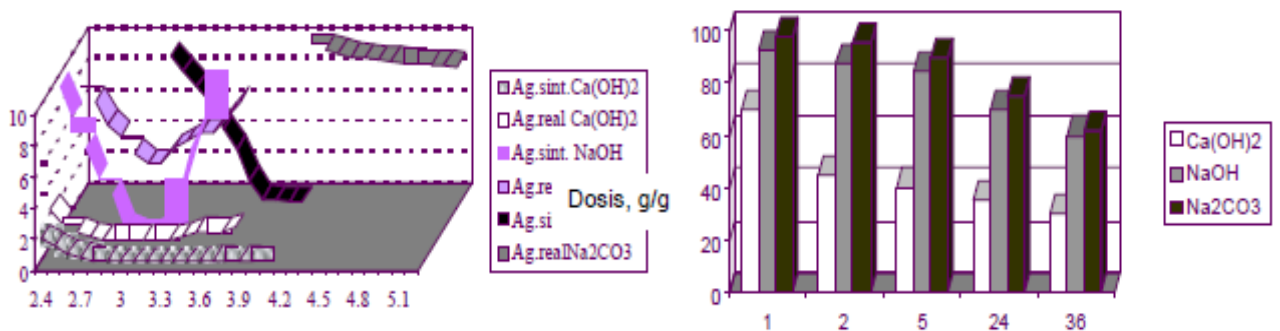


Figura 7. Correlaciones obtenidas en el proceso de acidificación del precipitado obtenido en el tratamiento de una solución sintética de cromo trivalente en concentración de 4,566 mg/L utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como agente precipitante: a) Relación entre la dosis específica del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el pH de los acidificados; b) Relación entre el volumen del precipitado procesado y la concentración del  $\text{Cr}^{3+}$  en el acidificado; c) Relación de las dosis específicas y volumétricas con la eficiencia de recuperación en la acidificación.

Figura 9. Comparación de la remoción del cromo trivalente obtenida en aguas reales del proceso de curtido de pieles con una concentración inicial del  $\text{Cr}^{3+}$  de 2,000 mg/L y en aguas sintéticas,  $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{rem.}}$   $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como agentes precipitantes.

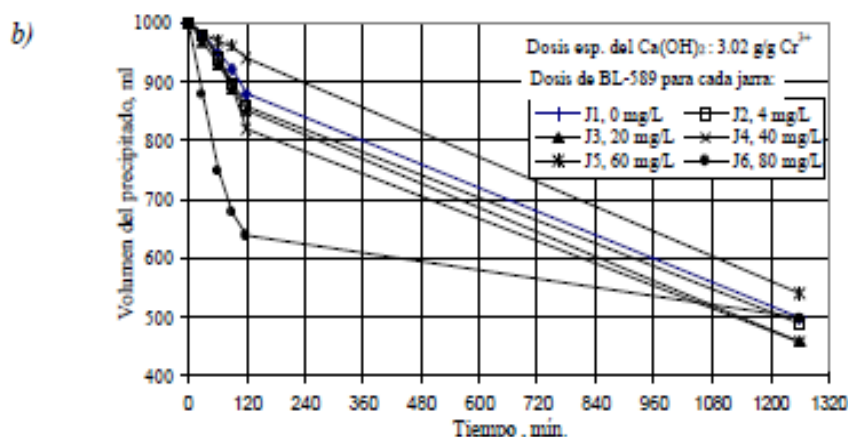
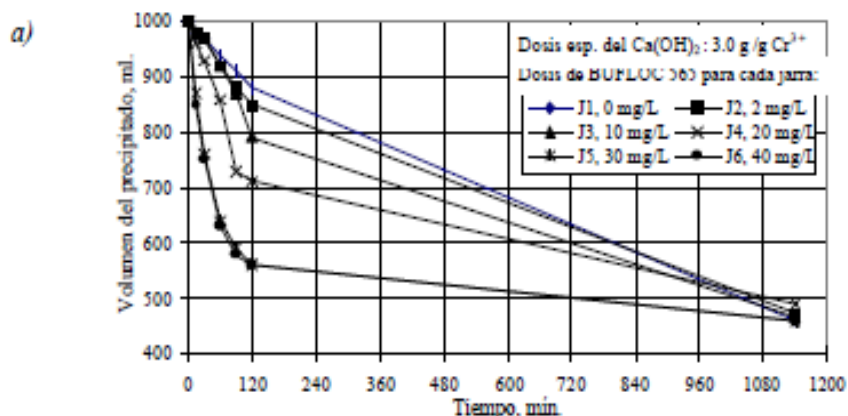


En la Figura 10 se presentan los resultados del estudio de la sedimentabilidad y la compresión del precipitado formado en las pruebas con aguas reales con los tres agentes precipitantes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Se observa que los precipitados obtenidos con  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  presentan una velocidad de sedimentación y capacidad de compresión muy bajas. En 36 horas se logró obtener un volumen de precipitado comprimido de 60% del volumen del agua tratada. Es más rápida la sedimentación del precipitado obtenido con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En 36 horas éste pudo ser comprimido hasta el 30% del volumen del agua tratada.

Figura 10. Sedimentabilidad y compresión del precipitado formado con el tratamiento de las aguas reales con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Volumen, %

Para estudiar la posibilidad de acelerar la sedimentación del precipitado del hidróxido de cromo y su capacidad de compresión, se realizaron pruebas en jarras con aguas reales aplicando los tres agentes precipitantes y adicionando polímeros. Los resultados de las pruebas con un agua de 3,790 mg/L de cromo trivalente utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en dosis 3.02 g/g y polímeros en diferentes dosis se presentan en la Figura 11. Se observa que los polímeros permiten acelerar el proceso de sedimentación durante los primeros 2-4 horas, pero la capacidad de compresión aumenta solamente en un 5%. En la Figura 12 se presentan resultados de pruebas utilizando  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y polímeros. El aumento de la capacidad de compresión en estos casos es más significativo, de 16-25%. En todas las pruebas se determinaba la remoción del cromo con y sin polímeros. Se determinó que la aplicación de los polímeros no aumenta la eficiencia de remoción del cromo.



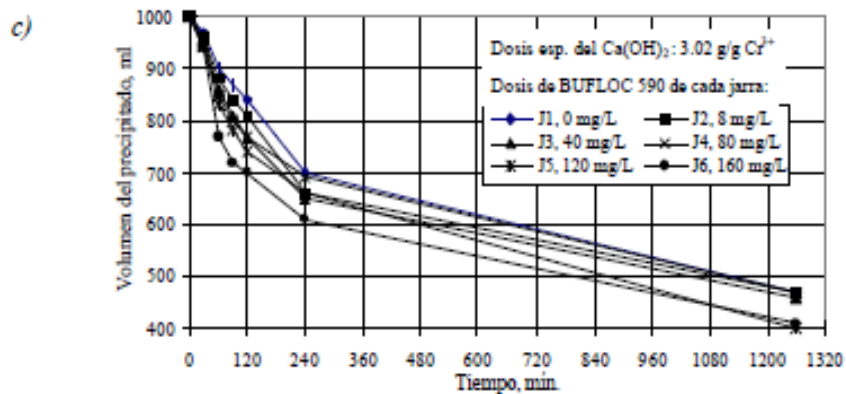


Figura 10. Curvas de sedimentación y compresión del precipitado de  $\text{Cr(OH)}_3$ , obtenidos en las pruebas con agua residual con 3,790 mg  $\text{Cr}^{3+}$ /L aplicando 3.02 g  $\text{Ca(OH)}_2$ /g  $\text{Cr}^{3+}$  y polímeros en diferentes dosis: a) BUFLOC 585; b) BL-589; c) BUFLOC 590.

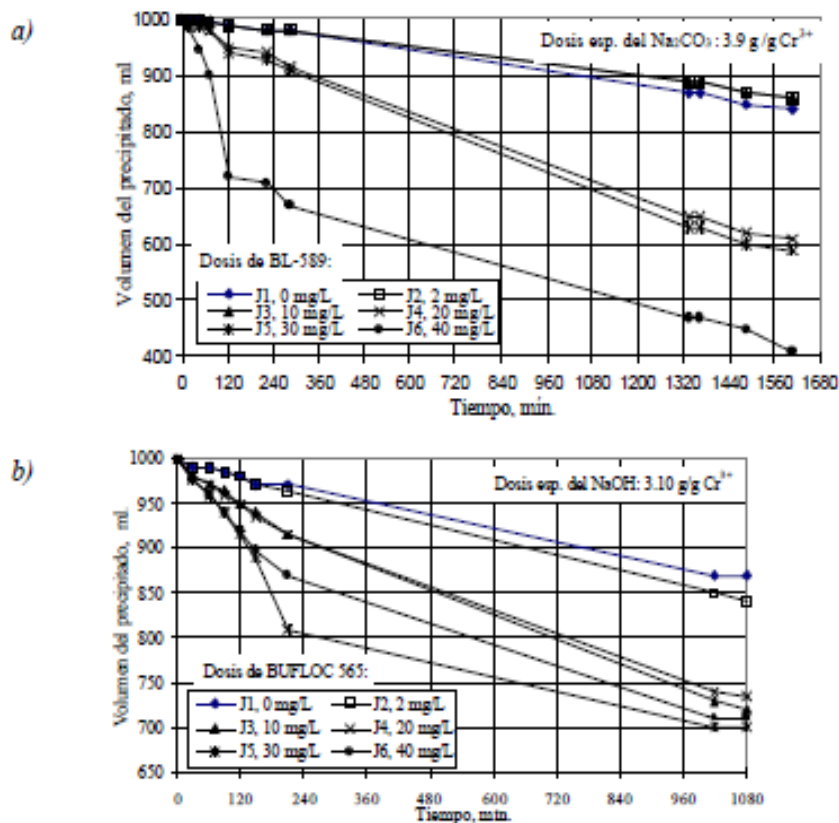


Figura 12. Curvas de sedimentación y compresión del precipitado de  $\text{Cr(OH)}_3$ , obtenidos en las pruebas con agua residual: a) Concentración inicial del  $\text{Cr}^{3+}$  de 2,830 mg/L aplicando 3.90 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /g  $\text{Cr}^{3+}$  y BL-589 en diferentes dosis; b) Concentración inicial del  $\text{Cr}^{3+}$  de 4,320 mg/L aplicando 3.10 g  $\text{NaOH}$ /g  $\text{Cr}^{3+}$  y BUFLOC 565 en diferentes dosis.



Los resultados obtenidos en la escalación de los procesos precipitación - sedimentación a nivel piloto en régimen intermitente se resumen en la Figura 13. Las dosis necesarias para el  $\text{Ca(OH)}_2$  fueron de 2.3 a 3.3 g/g  $\text{Cr}^{3+}$  a un pH de 8.6-10 y en el sobrenadante se obtuvieron concentraciones de 3.4-5.4 mg  $\text{Cr}^{3+}/\text{L}$ , 99.83-99.89% de remoción del cromo. Con el NaOH, aplicando dosis de 2.6 a 3.5 g/g  $\text{Cr}^{3+}$ , se obtuvieron concentraciones del  $\text{Cr}^{3+}$  en el sobrenadante de 6.3-7.4 mg/L, alrededor de 99.80% de remoción. En el caso del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , para alcanzar 99.8% de remoción, fueron necesarios 16.7 g/g  $\text{Cr}^{3+}$ . Con 12.5 y 13.4 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{g}$   $\text{Cr}^{3+}$  se obtuvieron 99.2 y 99.6% de remoción y el cromo en los sobrenadantes fue de 23.3 mg/l y de 13.94 mg/L respectivamente, es decir, el contenido del cromo en el agua tratada es más de 3 veces mayor que en el agua tratada con los hidróxidos con dosis cuatro veces menores. Con todos los reactivos es posible obtener una recuperación del  $\text{Cr}^{3+}$  mayor de 98% mediante acidificación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los balances de masa realizados para todas las corridas indicaron que aplicando  $\text{Ca(OH)}_2$ , dentro del rango óptimo de las dosis para la remoción del cromo, hay que evitar el de 3.1-3.2 g/g  $\text{Cr}^{3+}$  ya que el exceso de iones de  $\text{Ca}^{2+}$  perjudica la recuperación, formándose mayor cantidad de  $\text{CaSO}_4$  en el acidificado. Con 24 h de tiempo de sedimentación, se obtuvo mayor concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  en el acidificado, de 6-8 g/l, utilizando  $\text{Ca(OH)}_2$  como agente precipitante. Los análisis físico-químicos del agua residual inicial y de la tratada señalaron que con los procesos de precipitación y sedimentación fue también posible remover otros contaminantes del agua, además del cromo (Figura 13 b). Con los tres agentes precipitantes se obtuvo una remoción de DQO de aproximadamente 50%. Los SST se lograron reducir casi al 80% con los dos hidróxidos y solamente al 45% con el carbonato de sodio. La aplicación del  $\text{Ca(OH)}_2$  permitió obtener un 30% de reducción de la salinidad del agua. No fue así con el NaOH y con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Con el carbonato de sodio prácticamente no se reduce la salinidad.

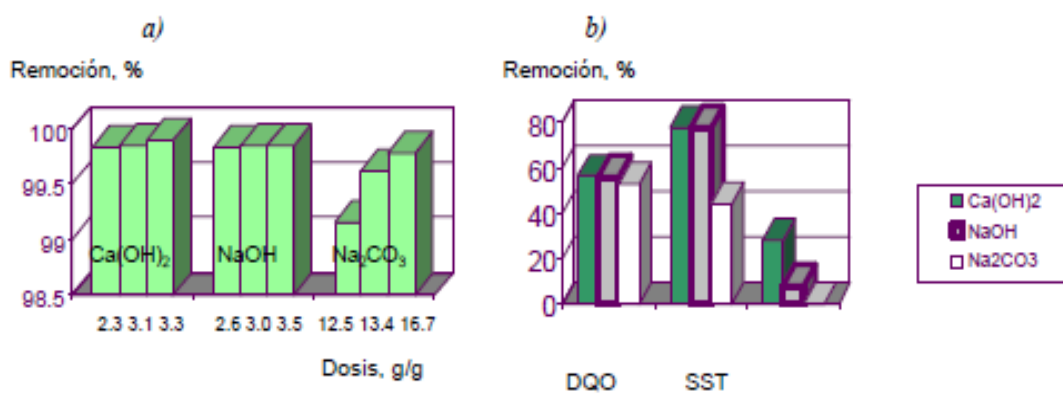


Figura 13. Remoción de contaminantes obtenida con el tratamiento de aguas residuales del proceso de curtido de pieles con una concentración de cromo trivalente de 2,800-4,700 mg/L mediante precipitación y sedimentación del precipitado: a) Remoción del cromo trivalente; b) Remoción de DQO, SST y SDF.

En régimen continuo se realizó la optimización de los procesos, se logró mejorar la sedimentación y la compresión del precipitado, se obtuvieron mayores concentraciones de cromo en el producto acidificado y correlaciones prácticas para el control del proceso. En la Tabla 2 se presentan los resultados de los análisis del influente y de muestras del efluente tomadas 33, 47 y 64 horas desde el inicio de la evaluación del proceso de precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$ , en continuo, utilizando  $\text{Ca(OH)}_2$  con una dosis de 3.16 g/g  $\text{Cr}^{3+}$ . Se demostró que con este agente precipitante se puede alcanzar hasta 99.88% de remoción de cromo en el agua residual. Con la variación de los parámetros de operación en el rango óptimo se tuvo una estabilidad completa en la remoción. La concentración del cromo remanente en el efluente fue de 4.6-6.0 mg/L, resultado casi igual al obtenido en el proceso intermitente. Al insertar en la unidad de precipitación - sedimentación un módulo de placas inclinadas fue posible reducir el tiempo de retención hidráulica en la zona de sedimentación a 10 horas. En estas condiciones y con un tiempo de retención en la zona de compresión de 27-30 h, se obtuvo un

producto acidificado con alto contenido de  $\text{Cr}^{3+}$ , de 16.8-23.0 g/L. En la Figura 14 se presentan correlaciones entre la concentración de los sólidos en el precipitado y la concentración del cromo trivalente en el producto acidificado, obtenidas con base en los resultados de la evaluación a nivel piloto en régimen continuo utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como agente precipitante.

El NaOH presentó mayores problemas para controlar las condiciones óptimas de precipitación en continuo. Las características anfotéricas del cromo se manifiestan muy fuertemente con la aplicación de este reactivo, por lo cual hay que controlar de manera muy estricta la dosis y el pH, cuyo rango óptimo es muy estrecho. Cualquier variación en la concentración inicial del cromo, la cual es difícil de controlar continuamente, puede afectar la eficiencia del proceso. El tiempo de retención requerido en la zona de sedimentación fue de 20 horas, con lo cual se obtuvo una eficiencia de remoción de cromo trivalente de 99.7%. Con tiempos de compresión de 48 horas fue posible obtener acidificados con una concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  de 14.5-20.7 g/L.

Con carbonato de sodio, a escala piloto en continuo e incorporando el módulo laminar en la unidad de precipitación - sedimentación, se logró obtener una eficiencia de remoción del cromo de 99.7% con dosis de 10-12 g/g  $\text{Cr}^{3+}$ , cuatro veces mayores que con los hidróxidos y con un tiempo de sedimentación de 20 h. Sin embargo, el tiempo de compresión de 48 h no permitió obtener en el acidificado concentraciones de  $\text{Cr}^{3+}$  superiores a 7.5 g/l.

Tabla 2. Resultados de los análisis del influente y de muestras del efluente tomadas 33, 47 y 64 horas desde el inicio de la evaluación del proceso de precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$ , en continuo, utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con una dosis de 3.16 g/g $\text{Cr}^{3+}$ .

| Parámetro | Agua cruda<br>mg/l | Efluente 33 horas desde<br>el inicio de la evaluación |                | Efluente 47 horas desde<br>el inicio de la evaluación |                | Efluente 64 horas desde<br>el inicio de la evaluación |                |
|-----------|--------------------|---|----------------|---|----------------|---|----------------|
|           |                    | Concentr.<br>mg/l                                     | Remoción,<br>% | Concentr.<br>mg/l                                     | Remoción,<br>% | Concentr.<br>mg/l                                     | Remoción,<br>% |
| Cromo     | 3,810              | 11.08   | 99.71          | 5.41  | 99.86          | 4.62  | 99.88          |
| DQO       | 11,435             | -   | -              | 5,274   | 53.88          | 5,570   | 51.29          |
| SST       | 1,165              | -   | -              | 1,180   | 0              | 410   | 64.81          |
| SSV       | 740                | -   | -              | 90  | 87.84          | 58  | 92.16          |
| SSF       | 425                | -   | -              | 1,090   | 0              | 352   | 17.18          |
| ST        | 107,390            | -   | -              | 62,385  | 41.91          | 62,660  | 41.65          |
| STV       | 14,050             | -   | -              | 5,775   | 58.90          | 5,800   | 58.72          |
| SDT       | 106,225            | -   | -              | 56,610  | 46.71          | 56,860  | 46.47          |
| SDV       | 13,310             | -   | -              | 5,685   | 57.29          | 5,742   | 56.86          |
| SDF       | 92,915             | -   | -              | 50,925  | 45.19          | 51,118  | 41.80          |
| pH        | 3.68               | 9.9   | -              | 9.1   | -              | 9.0   | -              |

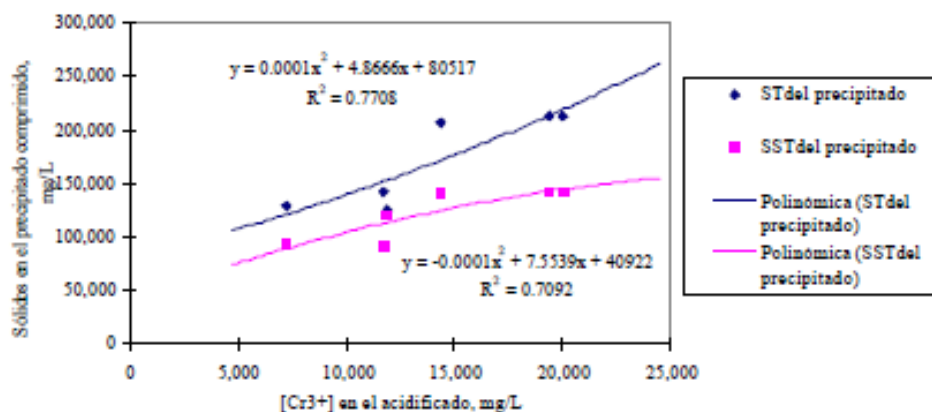


Figura 14. Correlación entre la concentración de sólidos en el precipitado y la concentración del cromo trivalente en el acidificado, obtenida aplicando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como agente precipitante.

### CONCLUSIONES

Con los tres reactivos precipitantes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , utilizando reactores intermitentes o en continuo, se puede lograr una remoción del cromo trivalente mayor al 99.7% en las aguas residuales del proceso de curtido de pieles con concentraciones de 2,000-5,000 mg  $\text{Cr}^{3+}$ /L. Mayores eficiencias a menores dosis se obtienen con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , hasta 99.88% con dosis de 2.3-3.3 g/g, y la sedimentación y la compresión son más efectivos para la separación del precipitado.

Con el  $\text{NaOH}$  se pueden obtener eficiencias de 99.7% con dosis de 2.6-3.5 g/g, pero los resultados son inestables con las variaciones de los parámetros de operación: dosis y pH dentro del rango óptimo obtenido a nivel laboratorio, concentración inicial del cromo en el agua cruda, tiempos de mezcla lenta y rápida, tiempo de sedimentación y compresión. En el caso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para obtener una eficiencia de 99.7% se necesitan dosis cuatro veces mayores que las de los hidróxidos de sodio y calcio.

Además de la remoción de cromo, en el tratamiento del agua residual mediante precipitación - sedimentación, se logra remover alrededor del 50% de la DQO% con los tres agentes precipitantes. También se remueven los SST, al 80% con los hidróxidos y al 45% con el carbonato de sodio. La aplicación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  permite reducir la salinidad del agua en un 30%, mientras que con el  $\text{NaOH}$  y el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  prácticamente no hay reducción.

La separación del precipitado por sedimentación puede ser acelerada mediante la implementación de módulos laminares, lo cual permite aumentar casi dos veces la velocidad de sedimentación. Los tiempos de retención en la zona de sedimentación en este caso pueden ser reducidos a 10h para el caso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y a 20 h cuando se utilizan el  $\text{NaOH}$  o el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La aplicación de polímeros también mejora el proceso de sedimentación, y en el caso de  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  permite aumentar la capacidad de compresión en un 16-25%. Este último efecto es mínimo en la combinación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con polímero.

La acidificación del precipitado comprimido permite obtener un producto de alta concentración de cromo el cual puede ser utilizado para la preparación de los baños de curtido. Se puede obtener más de 98% de recuperación del cromo trivalente con cualquiera de los agentes precipitantes. La precipitación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , combinada con un proceso de sedimentación con módulos de placas inclinadas y la posterior acidificación del precipitado, permiten alcanzar en el producto acidificado concentraciones de  $\text{Cr}^{3+}$  de 16,800-23,000 mg/L. Con los demás agentes precipitantes se obtienen menores concentraciones, hasta 7,500 mg/L con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## Referencias

- Adriano D.C. (1986) Chromium. In *Trace Elements in the Terrestrial Environment*, Springer, New York, 58-76.
- Alves, M.M., C.G.González, R. guedes, J.M. Castanheira, M.C.Pereira, L.A.T. Vasconcelos (1993). Chromium removal in tannery wastewaters "polishing" by *pinus sylvestris* bark. *Proceedings of the 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters, LAWQ, October 16-18, 1996, Athens, Greece*, 1333-1338.
- APHA-AWWA-WPCF (1993). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, Washington D.C., USA.
- Bailey, D.A. (1965). The influence of trivalent chromium on the biological treatment of domestic sewage. *J. WPCF* 37, 63-168.
- Bartlett, R.J. (1991). Chromium cycling in soils and water: links, gaps and methods. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 92, 17-24.
- CIC. (1996).Rev. Prevención de la contaminación en la pequeña y mediana industria. *Dinámica de la Curtiduría*, No.67, 3-4.
- Dean A. J. (1990). *Lange's Manual de Química*, 13 ed., 1ed. en español, Tomo II, Ed. McGraw-Hill.
- Eckenfelder, Jr.,W.W.(1989). *Industrial Water Pollution Control*, 2nd Edition. New York: McGraw-Hill.
- Garrote, J.L, M. Bao, P. Castro (1995). Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process. *Wat.Res.*, Vol.29, No.11, 2605-2608.
- Imai, A., E.F. Gloyna (1990). Effects of pH and oxidation state of chromium on the behavior of chromium in the activated sludge process, *Wat. Res.*, Vol.24, No.9, 1143-1150.
- Kabdasli Y., O.Tünay, D.Orhon (1993). The treatability of chromium tannery wastes. *Wat. Sci.Tech.*, Vol.28, No.2, 97-105.
- Lankford, P.W., W.W. Eckenfelder, Jr. (1990). *Toxicity reduction in industrial effluents*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Nakayama E., T. Kurwamoto, G. Tsurubo, T. Fujinaga (1981). Chemical speciation of chromium in seawater. Part Y. Effects of manganese oxides and reducible organic materials on the redox processes of chromium. *Analit.Chim. Acta* 130, 401-404.
- Nemerow, N.L. (1980). *Liquid waste of industry*. Addison Wesley Publishing Co.
- Palmer, C.D., P.R.Wittbrodt (1991). Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 92, 25-41.
- Rai, D., B.M. Sass, D.A. Moore (1987). Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorg.* 26(3), 345-349.
- Rai, D., L.E. Eary, J.M. Zachara (1989). Environmental chemistry of chromium. *Sci. Total Envir.* 86, 15-23.
- SAPAL. (1997). *Manual para la clasificación y manejo de los residuos de la curtiduría*, 69 p.
- Sengül, F., O. Gürel (1993). Pollution profile of leather industries; waste characterization and pretreatment of pollutants. *Wat. Sci. Tech.* 28, No.2, 87-96.
- Szpyrkowicz, L., S. Rigoni-Stern, F.Z.Grandi (1991). Pilot plant studies of tannery waste water treatment with the objective to reduce sludge production. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 23, 1863-1871.
- SRH, Dirección General de Control de la Contaminación del Agua (1974). *Estudio sobre usos del agua, métodos y costos para el control de la contaminación del agua residual en la industria de la curtiduría*, SRH contrato No. SP-74-C-2, México D.F.
- Tiravanti, G.T., D. Petruzzelli, R. Passino (1996). Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery, *Proceedings of the 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters, LAWQ, October 16-18, 1996, Athens, Greece*, 396-403.
- Tsotsos D. (1986). Tanneries: a short survey of the methods applied for wastewater treatment. *Water Science and Technology*, Vol.18, 69-76.
- U.S. EPA (1980). *Treatability Manual*. Volume II - Industrial Wastewater Treatment. EPA-600/8-80-042a, U.S. EPA, Washington, D.C.

### CRONOGRAMA DE CONTROL DE AVANCES

| Actividades   | Número de Meses |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|   | 01              | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| a. Revisión de fuentes bibliográficas   | →               |    |    | →  |    |    | →  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| b. Reconocimiento de la zona y definición del área de estudio, recopilación de información y facilidades existente. | →               | →  | →  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| c. Determinar los puntos de Monitoreo de las aguas residuales no domésticas. Monitorear los puntos de descarga      | →               | →  | →  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| d. Caracterizar los efluentes no domésticos a partir de muestras monitoreadas.                                      |                 |    | →  | →  |    |    | →  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| e. Tratamiento fisicoquímico (PJ) de las muestras (puntuales y/o compuestas) de efluentes monitoreados.             |                 |    | →  | →  |    |    | →  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| f. Caracterización de la muestra de efluentes tratados en las PJ.   |                 |    | →  | →  |    |    | →  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| g. Determinación de la eficiencia de remoción de parámetros dentro de los VMA.                                      |                 |    | →  | →  |    |    | →  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| h. Determinación de parámetros hidráulicos para el diseño de la planta de tratamiento.                              |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| g. Diseño del sistema para el tratamiento fisicoquímico.  |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| g. Elaboración de informes parciales  |                 |    | 01 |    |    | 02 |    |    | 03 |    |    | 04 |    |    | 05 |    |    | 06 |
| h. Elaboración del Informe Final (IF)   |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | IF |
| i. Elaboración de paper   |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

Nota: Avance Tercer Trimestre →