

Artículo publicado en el Repositorio Institucional del IMTA

<i>Título</i>	Tecnología para la remoción y recuperación del cromo trivalente en efluentes de curtido de pieles.
<i>Autor / Adscripción</i>	Petia Mijaylova Nacheva Socorro López Armenta Esperanza Ramírez Camperos Lina Cardoso Vigueros Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
<i>Publicación</i>	Ingeniería Hidráulica en México, 18(1): 21-37
<i>Fecha de publicación</i>	2003
<i>Resumen</i>	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 hizo mediante precipitación, comparando tres agentes precipitantes: Ca (OH), NaOH y Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y la separación del precipitado por sedimentación.
<i>Identificador</i>	<a href="http://hdl.handle.net/123456789/760">http://hdl.handle.net/123456789/760</a>

# Tecnología para la remoción y recuperación del cromo trivalente en efluentes de curtido de pieles

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

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

*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 hizo mediante precipitación, comparando tres agentes precipitantes:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y la separación del precipitado por sedimentación. Las pruebas se realizaron con soluciones sintéticas y efluentes, 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 reúso en el proceso de curtido se llevó a cabo 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. Con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se obtienen mayores eficiencias a menores dosis—hasta 99.88%—, además de que la sedimentación y compresión son más efectivos para la separación del precipitado. En el caso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se necesitan dosis cuatro veces mayores que las de los hidróxidos de sodio y calcio para obtener una eficiencia de 99.7%. Además de la remoción de cromo, en el tratamiento del agua residual mediante precipitación-sedimentación se logra remover alrededor del 50% de la demanda química de oxígeno (DQO). También se remueven los sólidos suspendidos totales (SST) al 80% con los hidróxidos y al 45% con el carbonato de sodio. La aplicación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ayuda a reducir asimismo la salinidad del agua en un 30%. La separación del precipitado por sedimentación puede acelerarse 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 pueden reducirse a diez horas para el caso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y a veinte horas cuando se utilizan  $\text{NaOH}$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 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 a 23,000 miligramos por litro.*

**Palabras clave:** cromo trivalente, remoción y recuperación, tratamiento de efluentes de curtido de pieles.

## Introducción

La industria de curtido de pieles genera grandes cantidades de aguas residuales con alto contenido de

materia orgánica, sólidos, salinidad, grasas y contaminantes específicos, tales como cromo, sulfuros y amoníaco. La cantidad y 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. Infiere asimismo 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 litros de aguas residuales por kilogramo de materia prima.

En México, las pieles que se curten sobre todo son 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 donde se le imparten a la piel las características que el mercado impone para cada producto (SAPAL, 1997). El índice de descarga determinado para la industria de curtido en México está en el rango de 29 a 96 litros por kilogramo de materia prima (Moeller *et al.*, 1999), sin embargo, solamente el 1% de las plantas curtidoras cuenta 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. Varias industrias reutilizan las sustancias químicas mediante recirculación de los baños agotados. Así, 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 del tipo de curtido (mineral, vegetal o mixto) depende fundamentalmente del origen de las pieles y las características que éstas deben adquirir durante el proceso. 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 dicho 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 del  $\text{Cr}^{3+}$  en los efluentes varían entre 26 y 78 mg/l (Moeller *et al.*, 1999), se calcula que se descargan al ambiente alrededor de 418 toneladas 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, 1986, 1988; Lankford y Eckenfelder, 1990), mucho menor que la toxicidad crónica del cromo hexavalente. A pesar de esto, las descargas de las curtidoras pueden provocar toxicidad por presencia de  $\text{Cr}^{3+}$  en cuerpos receptores con pequeña capacidad de dilución. En los ríos más grandes, el cromo se adsorbe y acumula en los sedimentos. 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 a 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 y 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 y Wittbrodt, 1991). Sin embargo, existe la posibilidad de que los ligandos orgánicos y las condiciones ácidas del suelo aumenten la movilidad del  $\text{Cr}^{3+}$ , por lo cual éste puede penetrar a mayores profundidades y provocar la contaminación de los mantos freáticos. La presencia de sales de manganeso en el suelo también puede catalizar la oxidación del  $\text{Cr}^{3+}$  a la forma más tóxica y móvil, que es el cromo hexavalente (Nakayama *et al.*, 1981; Rai *et al.*, 1987, 1989; 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 curtidorías se restringe, a pesar de su alto poder fertilizante para el suelo (Bartlett, 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, y que para las grasas y aceites (GyA) sean menores que 15 mg/l (promedio mensual) y 25 mg/l (promedio diario), además de que se cumplan las condiciones bacteriológicas para tal 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 hasta de 50 mg/l (Szpyrkowicz *et al.*, 1991). También se ha demostrado que en un sistema de lodos activados, en el rango de pH entre cinco y nueve, se puede lograr una remoción de  $\text{Cr}^{3+}$  de 55 a 60%, relacionada sobre todo con la fase sólida (Imai y Gloyna, 1990). Esto indica que si el contenido del cromo trivalente en el afluente es mayor de 2 mg/l, aun cuando la concentración sea tolerada por la biomasa, la capacidad de remoción del sistema de tratamiento biológico 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 remover el cromo del agua antes de someterla al tratamiento biológico.

La mayoría de los trabajos referentes a la posibilidad de tratar 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 remociones desde 90 hasta 99.9% (Tsotsos, 1986; Sengül y Gürel, 1993; Kabdasli *et al.*, 1993; Garrote *et al.*, 1995). Estos resultados se han obtenido con la aplicación del proceso de coagulación-sedimentación, utilizando coagulantes minerales en forma individual o combinada.

Sin especificar la procedencia de las aguas con cromo, Lankford y Eckenfelder (1990) mencionan 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 esta 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 a 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. No 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 tres veces la concentración del cromo remanente, esto comparado con un resultado en agua sin amonio (Lankford y Eckenfelder, 1990). La composición del agua influye también en el pH óptimo para la precipitación del metal. El agua de los baños de

curtido contiene amonio, así como también una alta cantidad 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 bien 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 vacía 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 ofrece la oportunidad de realizar un ahorro muy importante para la industria, además de evitar la contaminación del medio ambiente. En la literatura se menciona la posibilidad de recuperar el  $\text{Cr}^{3+}$  mediante precipitación con agentes alcalinos, separación con filtoprensas del precipitado y su posterior acidificación (Nemerow, 1980; U.S. EPA, 1977, 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. Asimismo, la información referente a los parámetros de diseño y operación es escasa y parcial. 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 hacer la separación del precipitado con el objetivo de que posteriormente se reutilice.

Tiravanti *et al.* (1996) aplican 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 solucionar la problemática ambiental que provoca la presencia del cromo trivalente en las

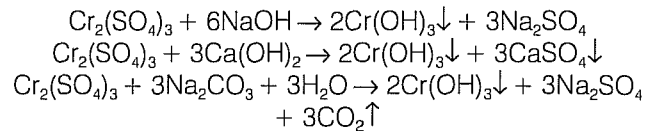
descargas de la industria de curtido de pieles y considerando la prioridad de ahorro de materias primas, se realizó el presente trabajo, cuyo objetivo fue estudiar la posibilidad de tratamiento del efluente del proceso de curtido al cromo mediante precipitación química con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  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 potencial-pH (Eh-pH) para las especies del cromo en solución acuosa (ilustración 1) se observa que la forma predominante del cromo trivalente a un pH menor que tres es  $\text{Cr}^{3+}$ . La especie  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  se forma en un intervalo muy estrecho de pH, entre 6.27 y 6.84. Entre pH 7 y 11, la forma predominante es  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y la solubilidad del hidróxido es mínima. 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  $\text{Cr}_m(\text{OH})_n^{3m-n}$ . Los sulfuros y 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 utilizarse otros agentes alcalinos, como los carbonatos. Los hidróxidos que han encontrado mayor aplicación en la práctica son  $\text{NaOH}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . De los carbonatos, el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  presenta mayor interés por su alta solubilidad y fácil manejo.

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

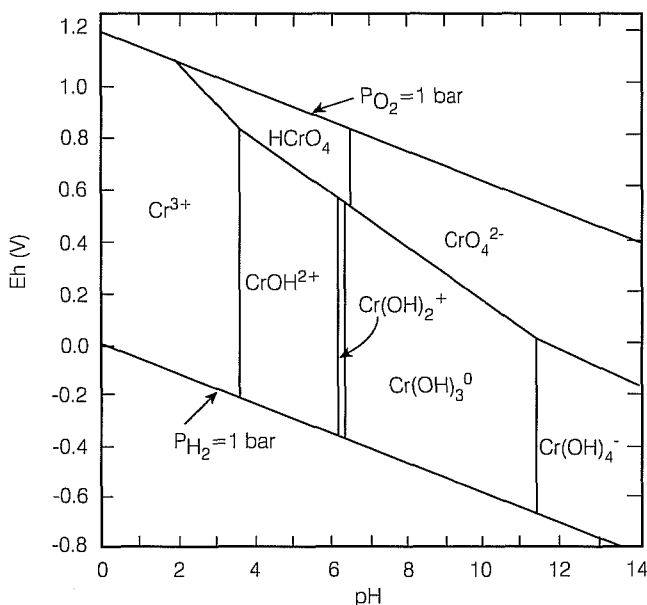


A un pH de 7 a 8, la concentración de  $\text{Cr}^{3+}$  soluble en equilibrio con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es alrededor de  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  mol/l (Dean, 1990). De esta manera es posible alcanzar una alta eficiencia de remoción utilizando el método de precipitación de  $\text{Cr}^{3+}$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

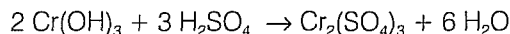
Igualmente se puede calcular que para la precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$  con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se necesita una dosis específica de 2.13 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g Cr}^{3+}$ . En la precipitación se forma la misma cantidad de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  que en el caso anterior de 1.98 g de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  por un gramo 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  $20^\circ\text{C}$  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 un gramo 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 un gramo 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 un gramo 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 tratamientos con cal e hidróxido de sodio, provoca formación de  $\text{CO}_2$ , lo que dificulta la separación del precipitado por sedimentación.

Ilustración 1. Diagrama Eh-pH para las especies del cromo en solución acuosa.



Utilizando las propiedades del cromo, la recuperación del Cr<sup>3+</sup> del precipitado se puede realizar mediante acidificación. La aplicación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> permite obtener un sulfato de cromo según la reacción:



Para fines de recuperación del Cr<sup>3+</sup> del precipitado, la presencia de CaSO<sub>4</sub> —en el caso de precipitación con cal— no perjudica el proceso, ya que queda insoluble en la acidificación.

### Materiales y métodos

Se realizaron pruebas preliminares para determinar el intervalo de dosis de los agentes precipitantes a utilizar en las pruebas en jarras, las condiciones de mezclado y el efecto de la concentración del cromo presente en el agua sobre la dosis de la sustancia precipitante. Con los hidróxidos, NaOH (99.7% de pureza) y Ca(OH)<sub>2</sub> (97.1% de pureza), se prepararon soluciones al 1 y al 10%, las cuales se adicionaron a jarras llenas con un litro de una solución de CrK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12 H<sub>2</sub>O, marca Baker —99.7% de pureza— con diferentes concentraciones de Cr<sup>3+</sup>: 5, 50, 500, 5,000 y 10,000 mg/l. Solamente se utilizaron hidróxidos al 10% para las concentraciones de cromo de 10,000 mg/l. El mezclado se efectuó con agitadores magnéticos. Controlando los valores del pH después de la adición de cada porción del reactivo precipitante se obtuvieron las curvas y dosis específicas contra pH, así como las correlaciones entre la concentración inicial del cromo y las dosis específicas y necesarias de los hidróxidos para obtener valores de pH pertenecientes al intervalo de mínima solubilidad del hidróxido de cromo formado en el proceso de precipitación.

Mediante la realización de pruebas en jarras —utilizando Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como agentes precipitantes—

se definieron tiempos de contacto, dosis y pH óptimos para la realización del proceso de precipitación; se evaluó la formación y sedimentabilidad del precipitado, y se determinaron las dosis del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para el proceso de acidificación. Las pruebas se realizaron tanto con soluciones de Cr<sup>3+</sup> preparadas utilizando el reactivo CrK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, como con aguas reales de una industria de curtido de pieles de bovino que aplica el proceso de curtido al cromo, cuyas características se presentan en el cuadro 1. Se utilizó un aparato de agitación de seis 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 Cr<sup>3+</sup>. Después de terminada la prueba en jarras se removía el sobrenadante y se realizaba la acidificación del precipitado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, adicionándolo en porciones y determinando la concentración del Cr<sup>3+</sup> 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 poliácridamidas de alta densidad de carga y alto peso molecular.

El escalamiento de los resultados obtenidos en las pruebas de piloto de laboratorio 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 Cr<sup>3+</sup> mediante precipitación, sedimentación y posterior acidificación del sedimento en régimen intermitente y continuo. Estas pruebas se realizaron solamente con aguas residuales

**Cuadro 1. Características de las aguas residuales (baños agotados) de una industria de curtido de pieles de bovino, utilizados como modelo en las pruebas en laboratorio y piloto.**

Parámetro	Concentración, mg/l	Parámetro	Concentración, mg/l*
Cr <sup>3+</sup>	2,900 – 4,600	ST	116,200
DQO	10,200 – 21,800	STF	92,220
SST	600 – 3,800	NTK	800 – 1,050
SSV	200 – 2,600	GyA	1,800 – 2,500
SSF	400 – 1,900	pH	3.3

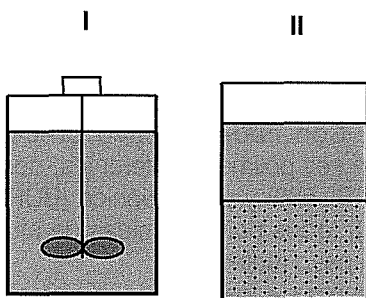
Notas:  
DQO demanda química de oxígeno.  
SST sólidos suspendidos totales.  
SSV sólidos suspendidos volátiles.  
SSF sólidos suspendidos fijos.  
\* excepto pH.

ST sólidos totales.  
STF sólidos totales fijos.  
NTK nitrógeno total Kjeldahl.  
GyA grasas y aceites.

de los baños agotados del proceso de curtido (cuadro 1). Para la precipitación y acidificación se utilizaron los mismos reactivos químicos que en las pruebas en jarras. Además del control de la remoción del cromo aplicando cada uno de los tres agentes precipitantes, se evaluó la capacidad del método para eliminar otros contaminantes del agua. En cada corrida experimental se caracterizó el producto final acidificado y la solución concentrada de  $\text{Cr}^{3+}$  para reúso.

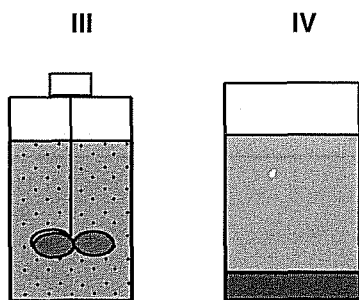
**Ilustración 2. Fases del experimento en régimen intermitente: I. Mezcla rápida y mezcla lenta, precipitación de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; II. Sedimentación, descarga del agua residual tratada, separación de los sólidos a otro tanque; III. Acidificación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y mezcla rápida,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

Remoción del cromo  
(precipitación y sedimentación)



Tiempo de mezcla rápida de diez minutos.  
Tiempo de mezcla lenta de treinta minutos.  
Tiempo de sedimentación de veinticuatro a cincuenta horas.

Recuperación del cromo  
(acidificación y sedimentación)

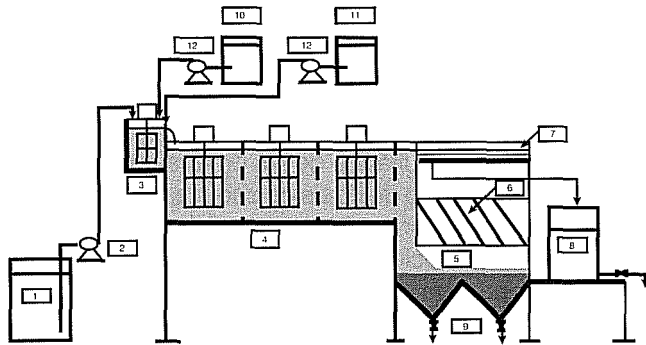


Tiempo de mezcla rápida de veinte minutos.  
Hasta un  $\text{pH} = 1.0$  a  $1.2$ .  
Tiempo de sedimentación de dos a seis horas.

Los experimentos piloto en régimen intermitente se realizaron en tanques de cien litros para la remoción del  $\text{Cr}^{3+}$  y de sesenta litros para su recuperación. En cada tanque se instalaron agitadores mecánicos para hacer el mezclado. Se experimentaron tres dosis con cada uno de los reactivos precipitantes. El volumen del agua procesada en cada experimento fue de ochenta litros. El agua inicial y la tratada se caracterizó con los siguientes parámetros: cromo trivalente, DQO, SST, sólidos suspendidos volátiles (SSV), sólidos totales (ST), sólidos totales volátiles (STV) y pH. Las cuatro fases del experimento se presentan en la ilustración 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 diez minutos y de la mezcla lenta de treinta minutos. 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 horas. En algunas pruebas, una por reactivo, la sedimentación se extendió hasta cincuenta horas para estudiar mejor el efecto de compresión. Durante la sedimentación se controlaba el volumen del precipitado y del sobrenadante, así como el cambio de pH del sobrenadante. Una vez terminado el proceso de sedimentación se tomaba una muestra para caracterizar el sobrenadante, el cual después se sifoneaba y el precipitado se pasaba al tanque de sesenta litros, donde se realizaba la fase III, correspondiente 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 0.0 a 1.2. Se retiraba el agitador y se dejaba la solución en sedimentación de dos a seis horas. Una vez terminada la sedimentación del acidificado, se registraba la cantidad de sedimento formado y se tomaban muestras del producto final —solución concentrada de  $\text{Cr}^{3+}$ — para determinar los siguientes parámetros: cromo trivalente, DQO, SST, SSV, ST, STV y pH.

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 ilustración 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 y tiempos de retención en las zonas de sedimentación y de compresión del precipitado. 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

**Ilustración 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  $\text{NaOH}_2$  o de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- 11 Tanque para la solución de polímero.
- 12 Bombas de dosificación.

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 de efluente, así como la formación de sedimento comprimido. Las extracciones del precipitado sedimentado y comprimido se realizaron dependiendo de la velocidad de formación del mismo, desde cuatro litros cada dos horas hasta ocho litros 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. Asimismo, se hicieron muestras del precipitado extraído del sistema antes de cada cambio, en donde se determinaron solamente SST, SSV, ST y STV. De cada muestra de precipitado se separaba un litro, el cual se acidificó con ácido sulfúrico hasta un pH de 1 a 1.2, y se registró la cantidad de ácido utilizado. El acidificado se sedimentó en probetas de un litro durante seis horas, se registró la cantidad de sedimento formado y se tomaron muestras de la solución concentrada de  $\text{Cr}^{3+}$ , que es el producto final. En esta solución se determinó cromo trivalente, DQO, SST, SSV, ST, STV y pH.

Todas las determinaciones de los parámetros fisicoquímicos 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 un espectrofotómetro HACH DR/200.

## Resultados

### Pruebas preliminares

Los resultados de las pruebas preliminares se presentan en la ilustración 4. 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 mayor pendiente de la curva de neutralización está en el intervalo de dosis 2.2 a 2.4 g/g  $\text{Cr}^{3+}$  (1.1 a 1.2 g/l) donde el pH varía desde 6.9 hasta 10.9. En este intervalo precisamente se encuentra la dosis estequiométrica del hidróxido para la precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$ , de 2.31 g/g  $\text{Cr}^{3+}$  a la cual corresponde un pH de 8.1 y el 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 la cual se manifiesta la máxima variación de pH, de 7.5 a 11, está entre 2.3 y 2.4 g/g  $\text{Cr}^{3+}$ . El punto de mínima solubilidad del hidróxido de cromo coincidió con la dosis estequiométrica y con el punto de inflexión de la curva de neutralización. Se sabe que con el aumento del pH, después del valor 11 aumenta la solubilidad del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , por lo que se debe cuidar de no aplicar dosis excesivas de NaOH, tomando en cuenta el rango tan estrecho de dosis óptimas.

Los resultados obtenidos con la aplicación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  señalan un comportamiento parecido en la variación del pH, pero la pendiente máxima de la curva obtenida es mucho menor que en el caso con el NaOH. Cuando la concentración del  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{Cr}^{3+}$ , ligeramente más bajo que la dosis estequiométrica y a un pH de 6.4 más bajo que el punto teórico de mínima solubilidad del hidróxido de cromo. El rango de dosis que provoca la variación del pH de 6.9 a 10.9 es de 2.0 a 2.8 g/g  $\text{Cr}^{3+}$ . Este intervalo es cuatro veces más grande que el obtenido con el NaOH para la misma variación del pH. El pH correspondiente a la dosis estequiométrica del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fue de 7.5. El experimento con 5,000 mg/l de  $\text{Cr}^{3+}$  señala un comportamiento de variación muy similar al que se logró con la concentración en el rango menor, pero 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 Cr<sup>3+</sup> esta vez fue de 8.8.

En la ilustración 5 se muestra 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 intervalo de 5 a 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 y hasta 10,000 mg/l, la dosis específica del Ca(OH)<sub>2</sub> se mantiene constante para pH finales de 7.0 y 7.5, y crece muy ligeramente para un pH final de 8.5, 9.0 y 10.0. Los valores de las dosis específicas para la concentración de 5,000 a 10,000 mg/l de Cr<sup>3+</sup> son entre un 22 y 39% 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 a 500 mg/l es en un 4 a 8% para pH de 7.5 a 9.0 y hasta 32% en el caso de alcalinización hasta un pH de 10.

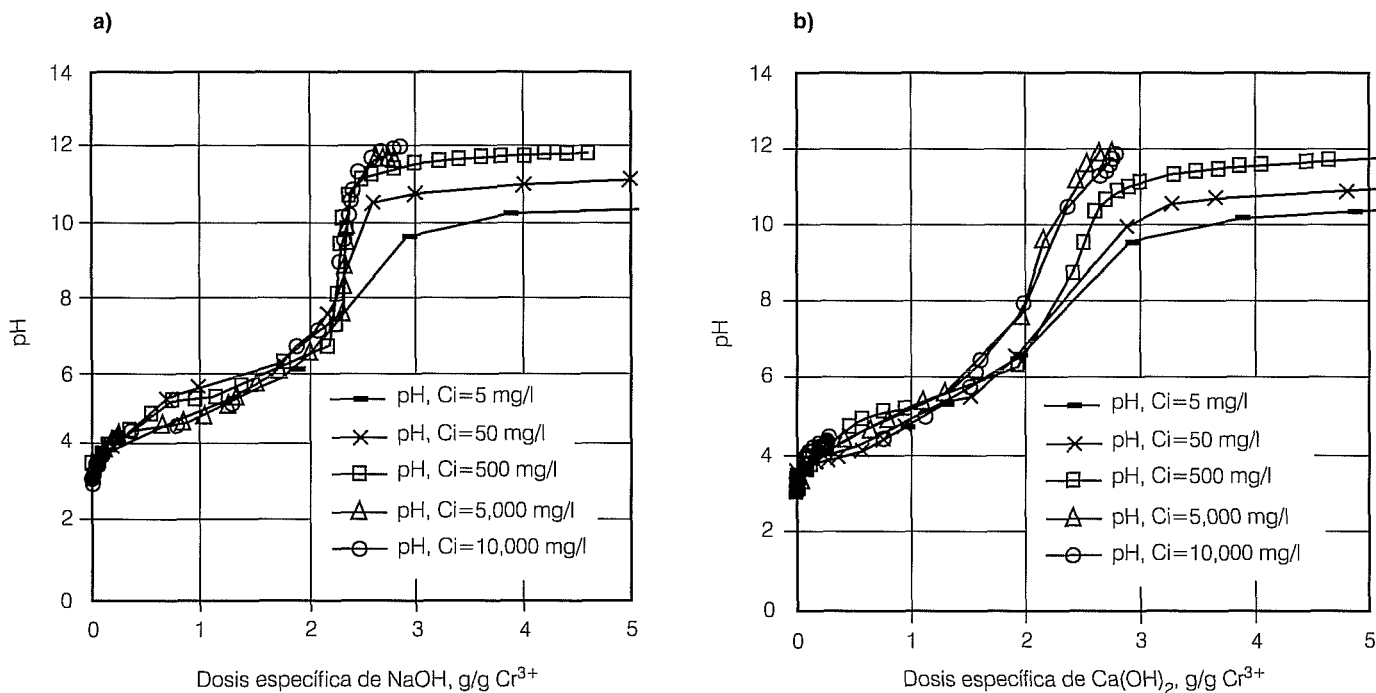
El fenómeno de decremento no se observa para el NaOH, sus dosis específicas permanecen casi constantes en todo el intervalo desde 500 hasta 10,000 mg/l. En el intervalo bajo de 50 a 500 mg/l se observaron incrementos de las dosis necesarias para valores de pH final de 8.5, 9.0 y 10.0.

Cabe mencionar que para 5,000 y 10,000 mg/l de Cr<sup>3+</sup>, las dosis de Ca(OH)<sub>2</sub> necesarias para la corrección del pH a valores de 7.0 a 10.0 fueron en un 4 a 24% menores que las obtenidas para el NaOH. Esto significa un mejor rendimiento de la cal en el rango alto de concentraciones de Cr<sup>3+</sup> en las aguas.

#### Pruebas en jarras

Con base en los resultados de las pruebas preliminares se definió un intervalo de dosis de cada reactivo a aplicar en cada nivel de concentración de Cr<sup>3+</sup>. 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 rpm durante cinco minutos y mezcla lenta a 20 rpm durante treinta minutos. Se observó que en la mezcla lenta la estabilización del pH ocurre completamente en veinte minutos. En las pruebas con mayor concentración de Cr<sup>3+</sup>, la mezcla rápida se mantuvo igual (150 rpm durante cinco minutos), pero la mezcla lenta se llevó a cabo a unos 40 rpm, ya que se formaba mayor cantidad de precipitado que tendía a sedimentar. La duración de la mezcla lenta, se mantuvo en treinta minutos y al igual que en las pruebas anteriores, el pH se estabilizó en veinte minutos. Las jarras se dejaron

Ilustración 4. Variación de pH con la dosis de hidróxidos aplicados para la precipitación de cromo en soluciones con diferente concentración inicial de Cr<sup>3+</sup>(Ci): a) adición de NaOH y b) adición de Ca(OH)<sub>2</sub>.



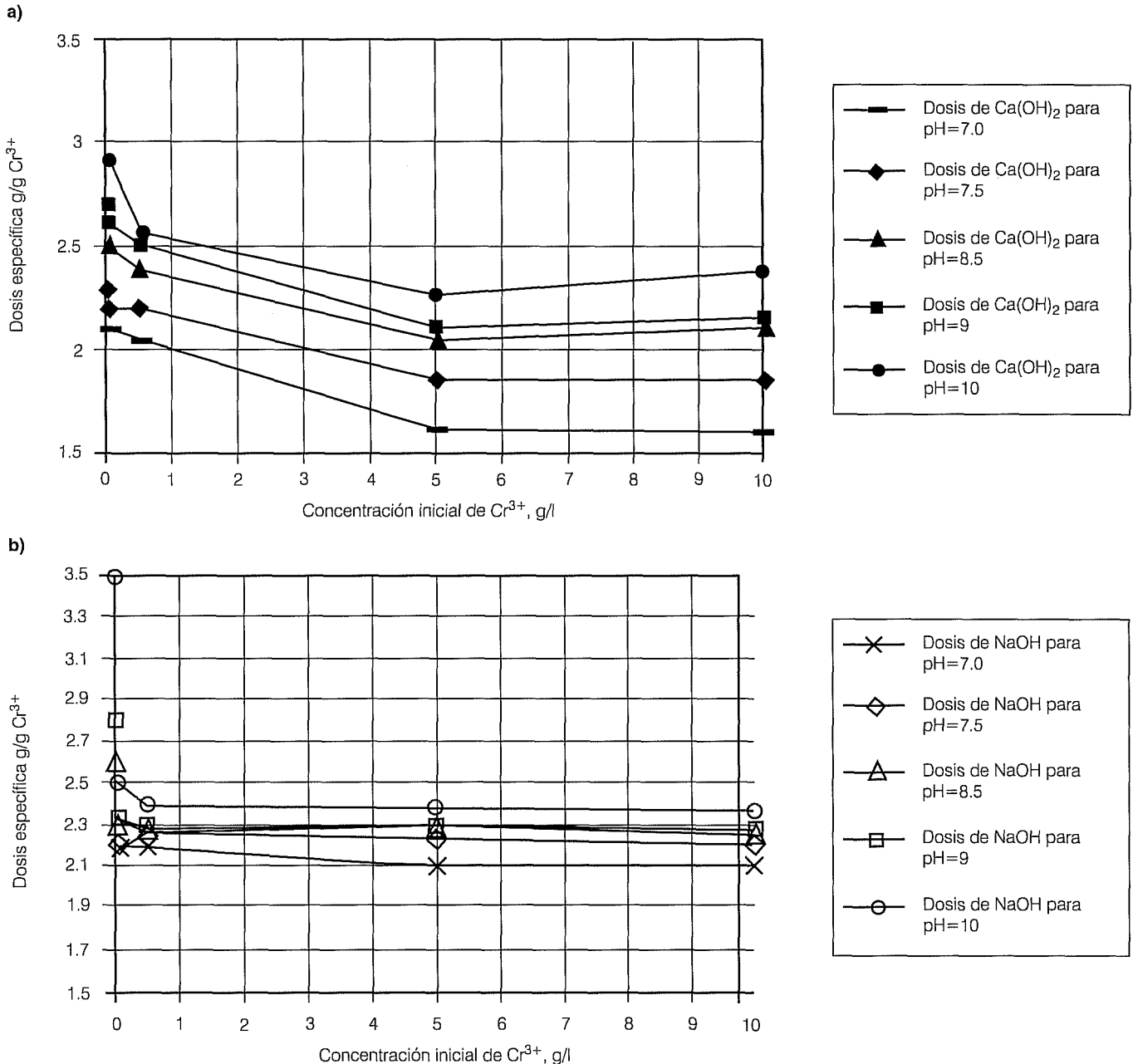
sedimentar por treinta minutos y se tomaron muestras del sobrenadante para la determinación del Cr<sup>3+</sup>.

Los resultados de las pruebas en jarras con soluciones sintéticas de diferentes concentraciones iniciales de cromo en el rango desde 5 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 de 8.5 a 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:

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

Ilustración 5. Efecto de la concentración inicial del cromo trivalente sobre la dosis específica de los hidróxidos: a) aplicación de Ca(OH)<sub>2</sub> y b) aplicación de NaOH.



Con los tres agentes precipitantes adicionados a soluciones sintéticas de cromo trivalente de 4,100 a 4,600 mg/l se obtuvieron eficiencias de remoción mayores de 99.96%. Las concentraciones mínimas de cromo remanente en el sobrenadante fueron de 0.78 mg/l para el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a un pH de 9.18; de 0.93 mg/l para el NaOH a un pH de 9.10, y de 1.51 mg/l para el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a un pH de 9.08. Las características anfotéricas del  $\text{Cr}^{3+}$  se manifiestan claramente con la aplicación del hidróxido y del carbonato de sodio, pH óptimo de 8.1 a 9.8 y 8.1 a 9.1, respectivamente (ilustración 6). No es así con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , el cual permite mantener concentraciones de cromo remanente menores de 1.14 mg/l desde un pH de 9.1 hasta 11.87. En este caso, el pH óptimo —correspondiente a una concentración de cromo remanente de 0.78 a 0.88 mg/l— fue de 9.1 a 10.9. Las dosis óptimas para los hidróxidos fueron de 2.66 a 3.08 g/g para el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y de 2.90 a 3.14 g/g para el NaOH, mientras que para el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fueron de 3.8 a 4.0 g/g. La mayor remoción con la menor dosis se obtuvo con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y la menor remoción con la mayor dosis con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . También se observa una mayor estabilidad del proceso en un rango más amplio de concentraciones aplicando el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , comparados con el NaOH, el cual presenta un rango de dosis óptimo muy estrecho.

El estudio de la sedimentabilidad del precipitado (hidróxido de cromo) formado con la aplicación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a las soluciones sintéticas del cromo señaló que el volumen del sedimento obtenido en treinta minutos de sedimentación fue igual al 6% del volumen de la solución sintética con concentración inicial de  $\text{Cr}^{3+}$  de 40 a 500 mg/l. Para el alto nivel de concentraciones de cromo (4,100 a 4,600 mg/l), en sesenta minutos se obtuvo un sedimento equivalente al 30% del volumen de la solución tratada. La sedimentación fue mucho más lenta en las pruebas con NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Para concentraciones iniciales de cromo de 50 a 500 mg/l, en treinta minutos se obtenía un volumen de sedimento de 30% del volumen de la solución tratada y para concentraciones de 4,100 a 4,600 mg/l, en sesenta minutos el precipitado representaba alrededor del 90% del volumen de la solución, reduciéndose hasta un 70 a 80% en 16 horas.

Las pruebas de acidificación del precipitado sedimentado indicaron que el hidróxido de cromo obtenido en las pruebas con el NaOH y con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se solubilizó completamente en la acidificación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hasta un pH de 0.9 a 1.0 (dosis específica de 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /g  $\text{Cr}^{3+}$ ). Con la adición del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al precipitado obtenido, utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se observó también la solubilización del hidróxido de cromo, pero en la solución queda el precipitado blanco del  $\text{Ca}(\text{SO})_4$ , cuya sedimentación es

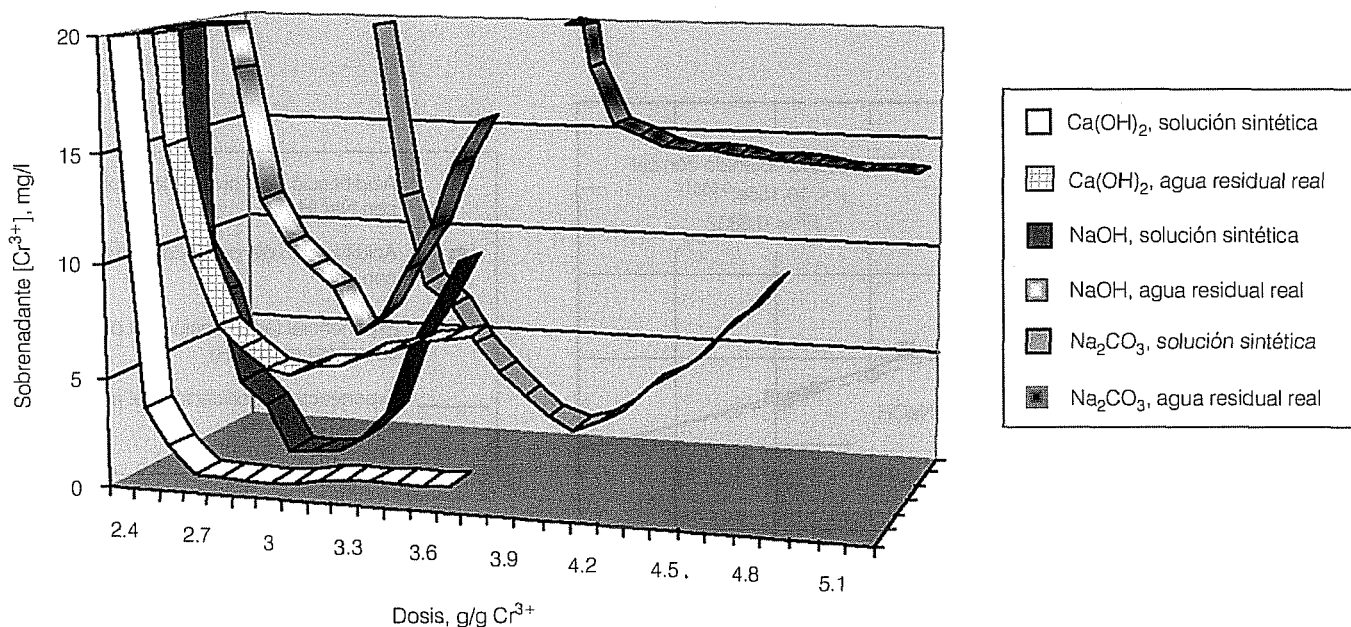
relativamente rápida. En la remoción de este sedimento hay pequeñas pérdidas de cromo. La minimización de las pérdidas depende del grado de su compresión cuando es removido. En las pruebas, la separación del  $\text{Ca}(\text{SO})_4$  se realizó mediante sedimentación y compresión durante una hora. Los balances de masa efectuados en las pruebas utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  indicaron una recuperación del cromo en el proceso de acidificación mayor de 98%. En la ilustración 7 se presentan las dosis específicas para obtener determinados valores de pH y eficiencias de recuperación en la acidificación con ácido sulfúrico de precipitados obtenidos utilizando hidróxido de sodio y cal. Cabe mencionar que el exceso de cal (sobredosis) no reduce la eficiencia de remoción de cromo aun a valores de pH altos, hasta 11.84, pero en la acidificación provoca formación de mayores cantidades de  $\text{CaSO}_4$ . Si su volumen es mayor, se incrementarán las pérdidas de cromo en la recuperación. Es por esto que, además de mayores gastos de reactivo, las sobredosis de cal provocan disminución de la eficiencia de recuperación del  $\text{Cr}^{3+}$ .

Las pruebas con las aguas residuales reales con 3,000 a 4,000 mg  $\text{Cr}^{3+}$ /l señalaron claramente la inhibición del proceso de precipitación (ilustración 6). Los resultados obtenidos se resumen en el cuadro 2. Con los dos hidróxidos se obtuvieron eficiencias mayores de 99.8%, pero las concentraciones del cromo remanente en los sobrenadantes fueron de nueve a diez veces mayores que las obtenidas en soluciones sintéticas. Con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se obtuvo una eficiencia de 99.8%, aplicando dosis casi tres veces mayores que las determinadas en soluciones sintéticas y el rango de pH óptimo se desplazó a 9.3 y 9.4.

Los resultados obtenidos en las pruebas con aguas reales con una concentración de cromo trivalente de 3,000 a 4,000 mg/l fueron similares a los anteriores (cuadro 2). 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 de 4 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /g  $\text{Cr}^{3+}$  (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 de dos a tres veces mayor que la obtenida con los hidróxidos.

En la ilustración 8 se presentan los resultados del estudio de la sedimentabilidad y la compresión del precipitado formado en las pruebas con aguas reales al aplicar en dosis óptimas los tres agentes precipitantes,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Se observa que los precipitados obtenidos con NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  presentan

**Ilustración 6. Remoción del cromo trivalente obtenida en las pruebas de jarras con soluciones sintéticas con una concentración inicial del  $\text{Cr}^{3+}$  de 4,100 a 4,600 mg/l y agua residual real, aplicando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como reactivos precipitantes.**



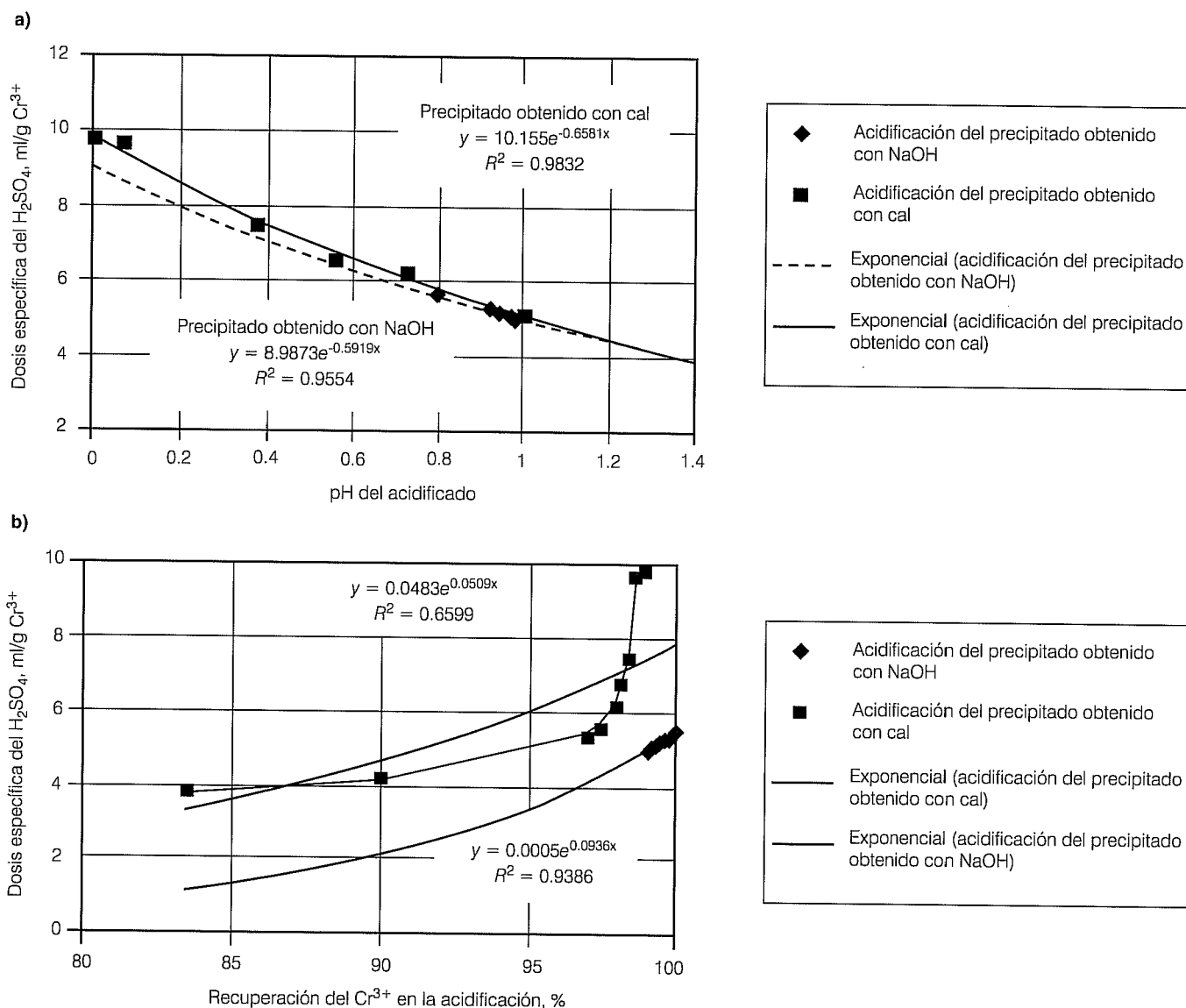
una velocidad de sedimentación y capacidad de compresión muy bajas. En 36 horas se logró obtener un volumen de precipitado comprimido de 60% del volumen del agua tratada. Es más rápida la sedimentación del precipitado obtenido con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En 36 horas éste pudo ser comprimido hasta el 30% del volumen del agua tratada.

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. Con las poliácridamidas aniónicas se obtuvieron mejores resultados que con las catiónicas. Con los precipitados formados por  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{NaOH}$  funcionó mejor el BUFLOC 565 y con el formado por el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el BL-589. Los resultados de estas pruebas se presentan en la ilustración 9. Los polímeros aceleraron el proceso de sedimentación del precipitado formado con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durante las primeras de dos a cuatro horas, pero la capacidad de compresión aumentó solamente en un 5%. Los análisis de la remoción de cromo indicaron que con la aplicación de los polímeros la concentración remanente puede reducirse entre 14 y 43%. El aumento de la capacidad de compresión de los precipitados formados con  $\text{NaOH}$  y con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al aplicar los polímeros fue mayor, de 16 a 25%, pero las reducciones de la concentraciones del cromo remanente fueron solamente de 8 a 14%.

#### Pruebas piloto en régimen intermitente

Los resultados obtenidos en el escalamiento de los procesos precipitación-sedimentación por pruebas piloto en régimen intermitente se muestran en la ilustración 10. Las dosis necesarias para el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fueron de 2.3 a 3.3 g/g  $\text{Cr}^{3+}$  a un pH de entre 8.6 y 10, y en el sobrenadante se obtuvieron concentraciones entre 3.4 y 5.4 mg  $\text{Cr}^{3+}$ /l, 99.83 a 99.89% de remoción del cromo. Con el  $\text{NaOH}$  —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 a 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /g  $\text{Cr}^{3+}$  se obtuvieron 99.2 y 99.6% de remoción y el cromo en los sobrenadantes fue de 23.3 y 13.94 mg/l, respectivamente; es decir, el contenido del cromo en el agua tratada es más de tres 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 cuando se aplica  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hay que evitar dosis de 3.1 a 3.2 g/g  $\text{Cr}^{3+}$ , a pesar de que pertenecen al intervalo de dosis óptimas para la precipitación, ya que se forma un exceso de iones de  $\text{Ca}^{2+}$  que perjudica la recuperación, formándose mayor

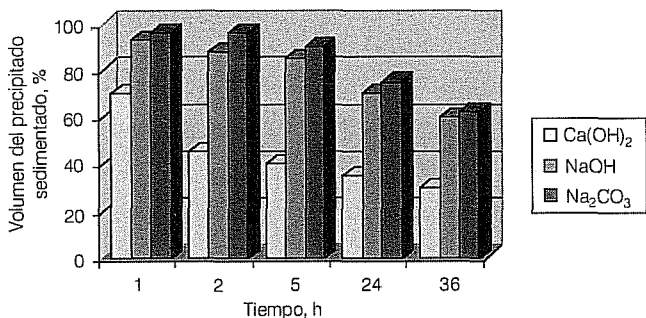
**Ilustración 7. Correlaciones logradas en el proceso de acidificación del precipitado obtenido en el tratamiento de la solución sintética de Cr<sup>3+</sup> en concentración de 4,566 mg/l utilizando NaOH o Ca(OH)<sub>2</sub> como agentes precipitantes: a) relaciones entre la dosis específica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el pH de los acidificados, b) relaciones de las dosis específicas del ácido sulfúrico y la eficiencia de recuperación en la acidificación.**



**Cuadro 2. Resultados de las pruebas en jarras con aguas reales del curtido con una concentración inicial de cromo trivalente de 3,000 a 4,000 mg/l.**

Agente precipitante	Dosis, g/g	pH	Remoción del Cr <sup>3+</sup> , %	[Cr <sup>3+</sup> ] <sub>remanente</sub>
Ca(OH) <sub>2</sub>	2.7 - 3.2 (3.5)	9.0 - 10.0 (11)	99.83	5 - 7
NaOH	3.0 - 3.2	8.5 - 9.5	99.80	6 - 8
	11 - 12	9.3 - 9.4	99.80	10 - 11
	7 - 9	9.0 - 9.2	99.60 - 99.70	12 - 13
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	8.5 - 9	99.50	15 - 16

**Ilustración 8. Capacidad de sedimentación y compresión del precipitado formado con el tratamiento de las aguas reales con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .**



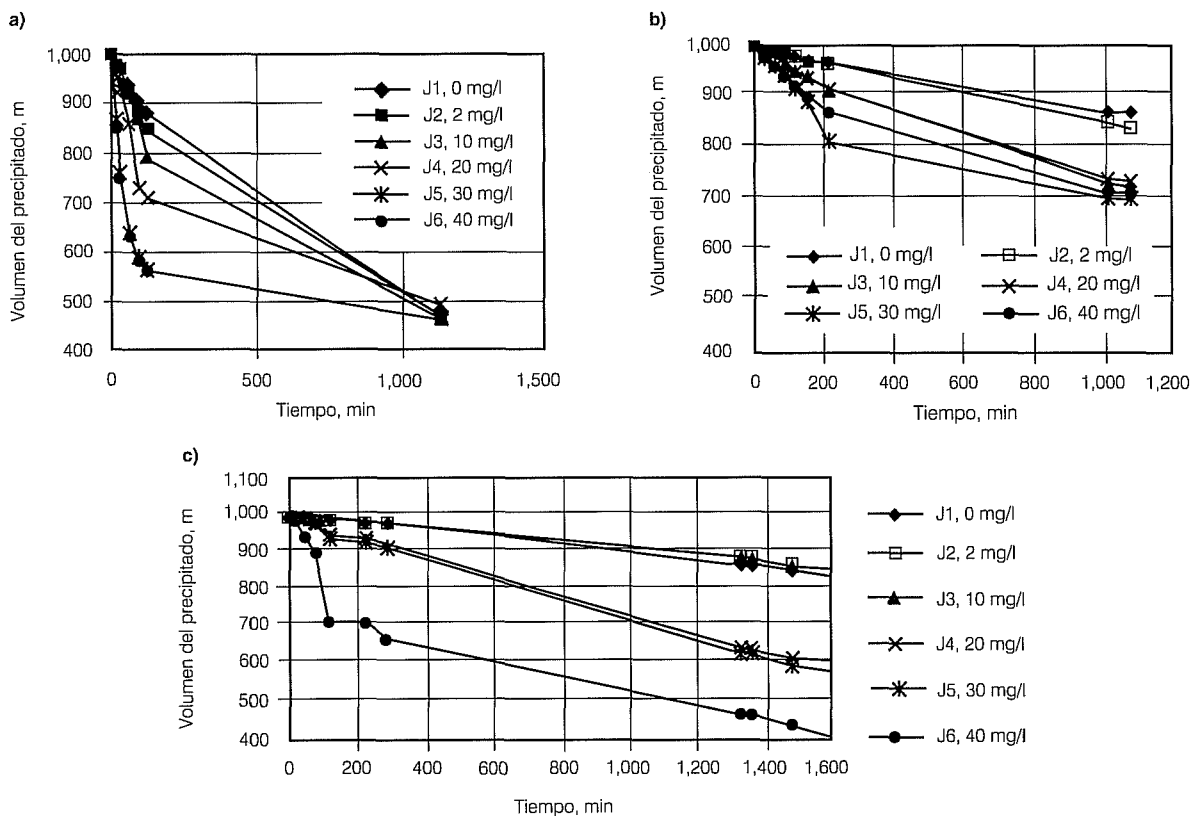
cantidad de  $\text{CaSO}_4$  en el acidificado. En los experimentos en régimen intermitente, la mayor concentración del  $\text{Cr}^{3+}$  en el acidificado, de 6 a 8 g/l, se obtuvo utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como agente precipitante con 24 horas de sedimentación.

Los análisis fisicoquímicos del agua residual inicial y de la tratada señalaron que con los procesos de precipitación y sedimentación también fue posible remover otros contaminantes del agua, además del cromo (ilustración 10b). 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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  permitió obtener un 30% de disminución de la salinidad del agua. No fue así con el  $\text{NaOH}$  y con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Con el carbonato de sodio prácticamente no se reduce la salinidad.

*Pruebas piloto en continuo*

En régimen continuo se llevó a cabo la optimización de los procesos, mejorando la sedimentación y la compresión del precipitado y obteniendo mayores concentraciones de cromo en el producto acidificado. En el cuadro 3 se presentan los resultados de los análisis

**Ilustración 9. Sedimentación y compresión del precipitado de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  obtenido en las pruebas con aguas residuales reales: a)  $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{inicial}} = 3,790 \text{ mg/l}$ , adición de  $3.02 \text{ g Ca}(\text{OH})_2/\text{g Cr}^{3+}$  y BUFLOC 565 en dosis diferentes, b)  $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{inicial}} = 4,320 \text{ mg/l}$ , adición de  $3.10 \text{ g NaOH/g Cr}^{3+}$  y BUFLOC 565 en dosis diferentes, c)  $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{inicial}} = 2,830 \text{ mg/l}$ , adición de  $3.90 \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{g Cr}^{3+}$  y BL-589 en dosis diferentes.**



del influente y de muestras del efluente tomadas 47 y 64 horas después del 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  $\text{Cr}^{3+}$ . 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 a 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 diez horas. En estas condiciones y con un tiempo de retención en la zona de compresión de 27 a 30 horas se obtuvo un producto acidificado con alto contenido de  $\text{Cr}^{3+}$  de 16.8 a 23.0 g/l. En la ilustración 11 se presentan correlaciones entre la concentración de los sólidos en el precipitado y la concentración del cromo trivalente en el producto acidificado, que se obtuvieron a partir de los resultados de la evaluación piloto en régimen continuo, utilizando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como agente precipitante.

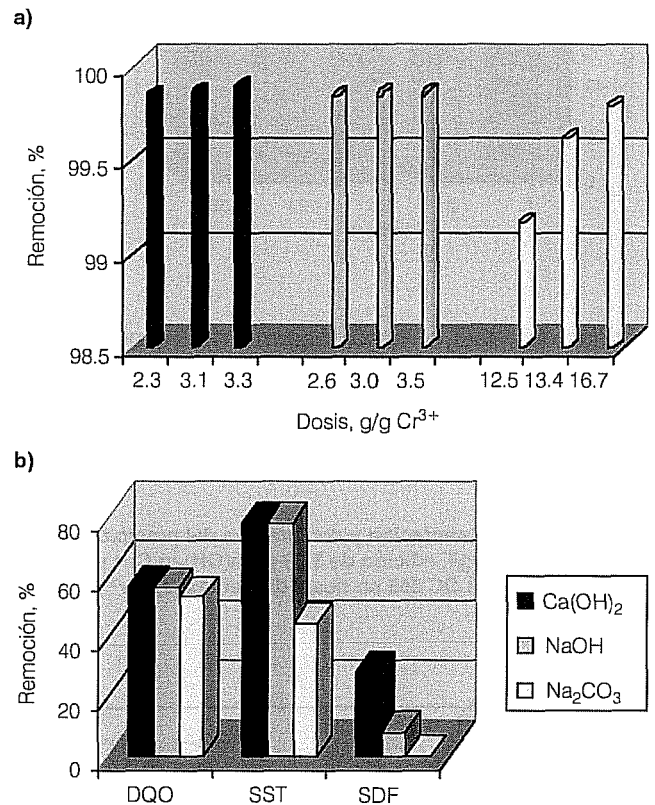
Con carbonato de sodio —a escala piloto en continuo e incorporando el módulo laminar en la unidad de precipitación-sedimentación— se logró obtener una eficiencia de remoción del cromo de 99.7%, con dosis de 10 a 12 g/g  $\text{Cr}^{3+}$ , cuatro veces mayores que con los hidróxidos y con un tiempo de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

El  $\text{NaOH}$  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 estricta la dosis y el pH, cuyo rango óptimo es sumamente 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 veinte 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 a 20.7 g/l.

## 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

**Ilustración 10. 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 a 4,700 mg/l mediante precipitación y sedimentación del precipitado: a) Remoción del cromo trivalente, b) Remoción de DQO, SST y SDF.**



de 99.7% en las aguas residuales del proceso de curtido de pieles con concentraciones de 3,000 a 5,000 mg  $\text{Cr}^{3+}$ /l. Se obtienen mayores eficiencias a menores dosis con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , hasta 99.88%, con dosis de 2.3 a 3.3 g/g  $\text{Cr}^{3+}$ , además de que la sedimentación y compresión son más efectivas para separar el precipitado.

Con el  $\text{NaOH}$  se pueden tener eficiencias de 99.7%, con dosis de 2.6 a 3.5 g/g  $\text{Cr}^{3+}$ , pero los resultados son inestables con las variaciones de los parámetros de operación: dosis y pH dentro del rango óptimo, 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 pueden reducirse a diez horas para el caso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y a veinte horas cuando se utilizan el  $\text{NaOH}$  o el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La aplicación de polímeros también

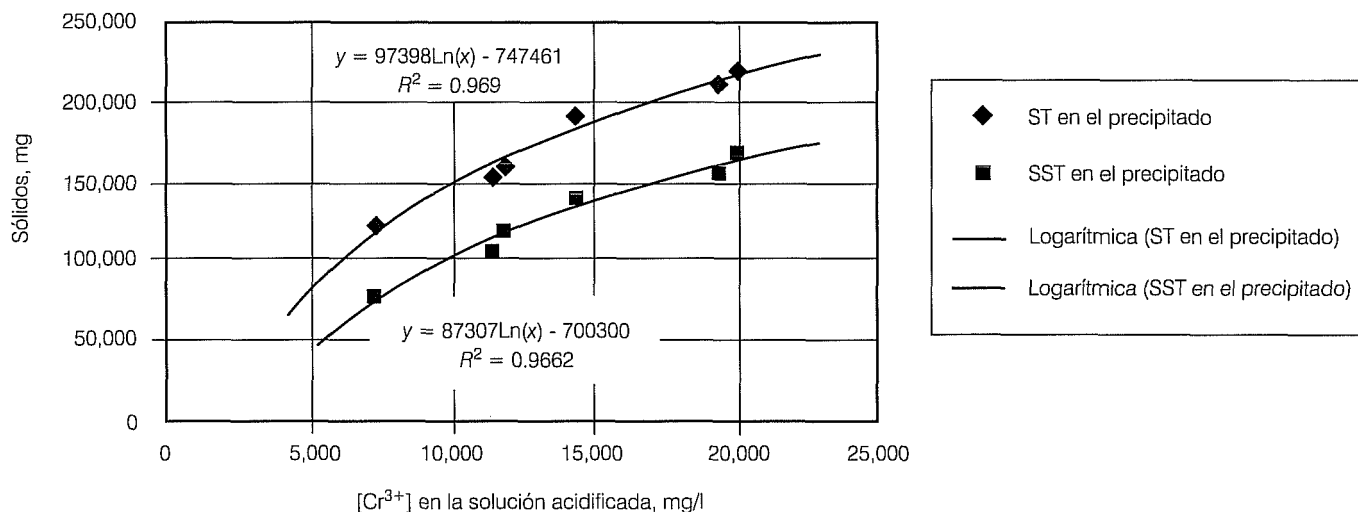
mejora el proceso de sedimentación y en el caso de  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  permite aumentar la capacidad de compresión entre un 16 y 25%. Este último efecto es mínimo en la combinación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con polímero.

La acidificación del precipitado comprimido permite obtener un producto de alta concentración de cromo que puede utilizarse para la preparación de los baños de curtido. Es posible lograr 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, permite alcanzar en el producto acidificado concentra-

**Cuadro 3. Resultados de los análisis del influente y de muestras del efluente tomadas 47 y 64 horas después del 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 mg/l	Efluente 47 horas desde el inicio de la evaluación		Efluente 64 horas desde el inicio de la evaluación	
		Concentración, mg/l	Remoción, %	Concentración, mg/l	Remoción, %
Cromo	3,810	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	9.1	-	9.0	

**Ilustración 11. Correlación entre la concentración de sólidos en el precipitado comprimido que se obtuvo al aplicar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como agente precipitante y la concentración del cromo trivalente en el producto acidificado.**





ciones de Cr<sup>3+</sup> de 16,800 a 23,000 mg/l. Con los demás agentes precipitantes se obtienen menores concentraciones, hasta 7,500 mg/l, con el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Recibido: 06/12/2001  
Aprobado: 11/03/2002

## Referencias

- ADRIANO, D.C. Chromium. *Trace elements in the terrestrial environment*, Nueva York: Springer, 1986. pp. 58-76.
- ALVES, M.M., GONZÁLEZ, C.G., GUEDES, R., CASTANHEIRA, J.M., PEREIRA, M.C. y VASCONCELOS, L.A.T. Chromium removal in tannery wastewaters "polishing" by pinus sylvestris bark. *Proceedings of the 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters, IAWQ, October 16-18, 1996, Athens, Greece*. 1993, pp. 1333-1338.
- APHA-AWWA-WPCF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th edición. Washington: 1993.
- BARTLETT, R.J. Chromium cycling in soils and water: links, gaps and methods. *Environmental health perspectives*. 1991, vol. 92, pp. 17-24.
- CIC. Rev. Prevención de la contaminación en la pequeña y mediana industria. *Dinámica de la curtiduría*. 1996, núm. 67, pp. 3-4.
- DEAN, A.J. *Lange's manual de química*. 13 edición. Primera edición en español. Tomo II. McGraw-Hill, 1990.
- ECKENFELDER, Jr., W.W. *Industrial water pollution control*. Segunda edición. Nueva York: McGraw-Hill, 1989.
- GARROTE, J.I., BAO, M. y CASTRO, P. Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process. *Water Resources*. 1995, vol. 29, núm.11, pp. 2605-2608.
- IMAI, A. y GLOYNA, E.F. Effects of pH and oxidation state of chromium on the behavior of chromium in the activated sludge process. *Water resources*. 1990, vol. 24, núm. 9, pp. 1143-1150.
- KABDASLI, Y., TÜNAY, O. y ORHON, D. The treatability of chromium tannery wastes. *Wat. sci. tech.* 1993, vol. 28, núm. 2, pp. 97-105.
- LANKFORD, P.W. y ECKENFELDER, Jr., W.W. *Toxicity reduction in industrial effluents*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- MOELLER, G., MIJAYLOVA, P. y ESCALANTE, V. *Tratamiento y reúso del agua en tres giros industriales. Informe final*. México: IMTA-CNA, 1999.
- NAKAYAMA, E., KUWAMOTO, T., TSURUBO, G. y FUJINAGA, T. Chemical speciation of chromium in seawater. Part I. Effects of manganese oxides and reducible organic materials on the redox processes of chromium. *Analit. chem. Acta*. 1981, vol. 130, pp. 401-404.
- NEMEROW, N.L. *Liquid waste of industry*. Addison Wesley Publishing Co., 1980.
- PALMER, C.D. y WITTBRODT, P.R. Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites. *Environmental health perspectives*. 1991, vol. 92, pp. 25-41.
- RAI, D., SASS, B.M. y MOORE, D.A. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorg. chem.* 1987, vol. 26, núm. 3, pp. 345-349.
- RAI, D., EARY, L.E. y ZACHARA, J.M. Environmental chemistry of chromium. *Sci. total envir.* 1989, vol. 86, pp. 15-23.
- SAPAL. *Manual para la clasificación y manejo de los residuos de la curtiduría*. 1997, 69 pp.
- SENGÜL, F. y GÜREL, O. Pollution profile of leather industries; waste characterization and pretreatment of pollutants. *Wat. sci. tech.* 1993, vol. 28, núm. 2, pp. 87-96.
- SZPYRKOWICZ, L., RIGONI-STERM, S. y GRANDI, F.Z. Pilot plant studies of tannery waste water treatment with the objective to reduce sludge production. *Wat. sci. tech.* 1991, vol. 23, pp. 1863-1871.
- TIRAVANTI, G.T., PETRUZZELLI, D. y PASSINO, R. 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, IAWQ, October 16-18, 1996, Athens, Greece*. 1996. pp. 396-403.
- TSOTSOS, D. Tanneries: a short survey of the methods applied for wastewater treatment. *Water Science and Technology*. 1986, vol. 18, pp. 69-76.
- US EPA. *Leather tannery waste management through process change, reuse and pretreatment*. Cincinnati: EPA-600/2-77-034, Industrial Environmental Research Laboratory, U.S.EPA, 1977.
- US EPA. *Treatability manual*. Volume II - Industrial wastewater treatment. Washington, D.C.: EPA-600/8-80-042a, US EPA, 1980.
- US EPA. *Quality criteria for water*. EPA440/5-86-001, 1986.
- US EPA. *Methods for aquatic toxicity identification evaluations. Phase I Toxicity characterization procedures*. EPA 600/13-881036, Duluth, MN, 1988.

#### Abstract

MIJAYLOVA NACHEVA, P., LÓPEZ ARMENTA, S., RAMÍREZ CAMPEROS, E. and CARDOSO VIGUEROS, L. *Technology for trivalent chrome removal and recovery in tannery effluents. Hydraulic Engineering in Mexico (in Spanish). January-March, 2003, vol. 18, no. 1, pp. 21-37.*

Spent chrome tanning liquors contain most of the trivalent chrome present in tannery wastewaters. To provide a feasible solution to the problems related to large discharges of chrome to the environment by the tanning industry in Mexico, this study focuses on  $Cr^{3+}$  removal and recovery of from spent chrome tanning liquors. The trivalent chrome was precipitated, separated from the precipitate, and finally compressed. The three precipitants compared in this study were  $Ca(OH)_2$ , NaOH, and  $Na_2CO_3$ . The chrome was recovered for reuse in the tanning process by acidifying the compressed precipitate with  $H_2SO_4$ . The three precipitants used in batch or continuous flow reactors removed more than 99.7% of the trivalent chrome. Calcium hydroxide provided greater efficiencies (99.88%) at lower doses and better sedimentation and compression of the precipitated  $Cr(OH)_3$ . In addition to chrome removal during the precipitation-sedimentation, the three precipitants also eliminated approximately 50% of the COD. TSS were reduced 80% by the hydroxides and 45% by  $Na_2CO_3$ . Calcium hydroxide produced a 30% reduction in the salinity of the water. The use of inclined plates module in the settling zone of the continuous reactor doubled the sedimentation velocity. Thus, the retention time in this zone was reduced to 10 hours for  $Ca(OH)_2$  and to 20 hours for NaOH and  $Na_2CO_3$ . Precipitation with  $Ca(OH)_2$  combined with the sedimentation, compression and acidification of the precipitate produced chrome concentrations of 16,800 to 23,000 mg/l in the acidified product.

**Keywords:** chrome, precipitation, recovery, tannery, wastewater treatment.

#### Dirección institucional de las autoras:

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

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua  
Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, Jiutepec, Morelos,  
C.P.62550  
México.  
Teléfono y fax: (52) (777) 329 3622 y 329 3663  
Correo electrónico: petiam@tlaloc.imta.mx