

REUTILIZACIÓN DEL CROMO(III) CONTENIDO EN EL LÍQUIDO RESIDUAL DE CURTIDO

Hintermeyer, Blanca H.¹; Lacour, Norman A.²; Tavani, Eduardo L.^{2,*}

¹ Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales de la Universidad Nacional de San Luis, 25 de Mayo 384, (D5730EKQ) Villa Mercedes, San Luis, Argentina

² Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CONICET, Camino Centenario y 506, C.C. 49, (B1897ZCA) M.B. Gonnet, Argentina. *E-mail: etavani@netverk.com.ar

Palabras Claves: cromo(III), líquido residual de curtido, precipitación alcalina, ósmosis inversa, adsorción

RESUMEN

En este trabajo se estudió la reutilización del cromo(III) disuelto en el líquido residual de curtido. El tratamiento se inició con la separación de grasas y proteínas desnaturalizadas por tamizado en combinación con ultrafiltración. La composición química lograda con esta metodología fue: 0,99 g L⁻¹ de cromo(III); 12,51 g L⁻¹ de sodio, 11,20 g L⁻¹ de cloruro, 11,53 g L⁻¹ de sulfato, 0,18 g L⁻¹ de grasas, 0,26 g L⁻¹ de proteínas desnaturalizadas y pH 3,63. A continuación se procedió a descontaminar el efluente parcialmente desprovisto de las referidas sustancias orgánicas aplicando tres procesos diferentes. Bajo las condiciones más propicias se obtuvieron: un sobrenadante con 1,8 mg L⁻¹ de Cr³⁺ por medio de precipitación alcalina, un permeado con 1,6 mg L⁻¹ de Cr³⁺ mediante ósmosis inversa y una solución de equilibrio con 4,5 mg L⁻¹ de Cr³⁺ por adsorción. Las fases portadoras del catión removido con dichas tecnologías fueron analizadas a fin de determinar sus principales características fisicoquímicas. El contenido de Cr³⁺ para cada una de ellas fue: 24,99% p/p en el precipitado, 2,09 g L⁻¹ en el concentrado y 32,8 mg por g de adsorbente. Finalmente, se evaluó la preparación de un licor apto para el curtido de piel vacuna que incluyera en su composición el cromo(III) recuperado por tecnología de membrana.

INTRODUCCIÓN

El agente curtiente primario de mayor uso en las últimas décadas para transformar la piel cruda del animal en cuero es cromo(III). La reacción para producir dicho material se lleva a cabo en medio acuoso y el mejor resultado se consigue con sulfato de cromo(III) 32-34% básico. En cuanto a la composición del licor curtiente elaborado por disolución de la sal comercial, se ha determinado que el ión complejo más abundante es un dímero de cromo(III) con dos puentes hidroxilo y un puente sulfato [(H₂O)₃Cr(OH)(SO₄)(OH)Cr(H₂O)₃]²⁺ [1-5].

Entre el 15-30% del cromo(III) agregado permanece sin reaccionar al final del proceso. Este porcentaje depende de las condiciones operativas empleadas y del tipo de cuero que se desea obtener. Por kilogramo de piel se generan 3,0-5,0 L del líquido residual de curtido, cuyo contenido de cromo(III) puede variar de 0,7 a 2,5 g L⁻¹. La descripción se completa señalando que los efluentes derivados de las etapas de depilación, acondicionamiento, neutralización, lubricación, teñido y acabado tienen cantidades exiguas del agente curtiente [4, 6-7].

El cromo es un elemento de transición que posee varios estados de oxidación, los más frecuentes son trivalente (III) y hexavalente (VI). El cromo(III) es muy estable, necesitándose para ciertas actividades biológicas del ser humano. La especie hexavalente se encuentra en diversos productos comerciales y su presencia, aún en concentraciones bajas, provoca efectos adversos para la salud [8-10]. En la Provincia de Buenos Aires, distrito de Argentina que cuenta con gran cantidad de curtiembres, los valores máximos permitidos en un efluente para su vertido al medio ambiente son: 0,2 mg L⁻¹ para el cromo(VI) y 2,0 mg L⁻¹ para el cromo total.

Ósmosis inversa es la técnica reportada hasta ahora que resulta más apropiada para quitar la carga contaminante del líquido residual de curtido. En tanto, precipitación alcalina remueve muy eficientemente sólo al cromo(III) [1-3, 11-12]. La comparación se completa con

adsorción sobre materiales inorgánicos y biomateriales [12-16]. De las tres alternativas consideradas, esta última es la de más bajo rendimiento. Las referencias temáticas citadas permiten afirmar que una cuestión todavía no resuelta de modo definitivo es el reciclado del agente curtiente. Si demostramos la factibilidad de dicha propuesta, se requeriría un menor procesamiento de minerales con el lógico beneficio ambiental que ello representa. Conforme a estos hechos, se decidió implementar un procedimiento que permita lograr el mayor aprovechamiento posible del cromo(III) removido.

EXPERIMENTAL

El efluente líquido fue colectado de un curtido industrial típico efectuado con sulfato de cromo(III) 33% básico. En una primera etapa se eliminaron grasas y materiales proteínicos por tamizado (abertura de las tres mallas metálicas empleadas: 840 (N° 20), 74 (N° 200) y 45 (N° 325) μm) seguido de ultrafiltración con el equipo Pellicon Casette bajo una presión transmembrana de 1,5 atm (membrana de polisulfona PTHK00005 de peso molecular nominal límite 100.000). La composición química del líquido residual de curtido resultante se muestra en la Tabla 1.

Las precipitaciones se hicieron con carbonato de sodio anhidro puro, a temperatura ambiente 24 ± 1 °C, en frascos cerrados mientras la suspensión se agitaba en forma moderada (90-120 rpm). En cada experiencia se utilizaron 0,75 L de efluente y el peso estequiométrico del álcali (2,2703 g). Al concluirse el tiempo de reacción (24, 48, 72, 96 y 120 h), se separó el líquido sobrenadante pasándolo por un papel de filtro Schleicher & Schuell banda roja, cuyo rango de retención es 2-4 μm . Las soluciones obtenidas se dejaron en reposo durante un período mínimo de 10 días y antes de realizar el análisis químico fueron filtradas nuevamente. A su vez, los precipitados se secaron a temperatura ambiente para su posterior disolución.

Los ensayos de ósmosis inversa se llevaron a cabo usando el módulo Osmo-Econopure 19E-HR500 y membrana semipermeable de poliamida de arrollamiento en espiral Osmo-192 HR con un área activa de 1,5 m^2 . Se dispusieron 24 L del líquido residual de curtido sin sólidos suspendidos (exigua concentración de las citadas sustancias orgánicas), operándose la unidad con una presión transmembrana máxima de 15 atm. El tratamiento finalizó cuando se lograron 16 L de permeado y 8 L de concentrado.

Las adsorciones se efectuaron sobre carbón activado, cargando dentro del reactor primero el efluente a descontaminar y luego lentamente el sólido (relación adsorbente:solución acuosa = 30 g L^{-1}). Las suspensiones fueron mantenidas a 40 ± 1 °C y agitadas (90-120 rpm) durante 60 min. Transcurrido ese período, el carbón activado fue extraído con papel de filtro S & S banda roja, se lavó con abundante agua destilada y posteriormente fue secado a temperatura ambiente para su valoración.

Tabla 1. Análisis químico del líquido residual de curtido con bajo contenido de grasas y proteínas desnaturalizadas

Componente	chromo(III)	sodio	cloruro	sulfato	grasas	proteínas	pH
g L^{-1}	0,99	12,51	11,20	11,53	0,18	0,26	3,63

Los procedimientos para la reutilización del cromo(III) removido mediante los tres procesos estudiados se implementaron de modo que tuvieran la mayor similitud posible entre sí. El precipitado alcalino se disolvió con ácido sulfúrico 0,5 M, a 70 °C, durante 60 min. Para asegurar la recuperación cuantitativa del agente curtiente fue agregado un exceso del 33% sobre el volumen teórico. Luego de completar la lixiviación se separó el residuo con papel de filtro S & S banda roja. La elución de la fase adsorbida se realizó con ácido sulfúrico 0,5 M, a 70 °C, tiempo de contacto 1 h y relación sólido:solución eluyente = 200 g L^{-1} [16]. El concentrado producido por ósmosis inversa se utilizó como diluyente de la sal comercial sulfato de cromo(III) 33% básico para preparar un licor curtiente.

Los análisis químicos fueron llevados a cabo por volumetría, gravimetría y absorción/emisión atómica con un instrumento Jarell Ash [17]. Las grasas se determinaron por medio de extracción con diclorometano y posterior evaporación del solvente a 40-60 °C hasta conseguir un peso constante. La evaluación del nitrógeno orgánico se hizo por el método de Kjeldahl (NOK) y la cantidad de proteínas fue calculada multiplicando NOK por el factor de proporcionalidad 5,51 [18]. Las especies de cromo(III) en solución fueron identificadas por sus espectros de absorción en el rango visible (300-700 nm) con un equipo Hewlett Packard 8453. El pH fue medido con un pH-metro Radiometer PHM201 y electrodo combinado pH3005.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Descontaminación del líquido residual de curtido

Las grasas y los materiales proteínicos (trozos de piel muy pequeños y proteínas desnaturalizadas) se desprenden durante la etapa de fijación del agente curtiente a la piel. Se comprobó que dichas sustancias orgánicas coprecipitan con el cromo(III), afectan el funcionamiento de la membrana semipermeable y bloquean los sitios activos del adsorbente. Por tales motivos, se consideró conveniente eliminarlas. La muestra original tenía 1,41 g L⁻¹ de grasas y 1,69 g L⁻¹ de materiales proteínicos. Después del tamizado ambos contenidos se redujeron a 0,65 g L⁻¹ y 0,61 g L⁻¹, respectivamente. El pre-tratamiento fue completado mediante ultrafiltración (Tabla 1).

Cantidades apreciables de sodio, cloruro y sulfato son encontradas en el líquido residual de curtido. Estos iones provocan diversos efectos perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente, de modo que también deben ser separados. Actualmente, la limpieza del efluente líquido se efectúa en nuestro medio por precipitación alcalina con el único objetivo de extraer cromo(III) y en muy pocas ocasiones se llega a plasmar su recuperación. El rendimiento de los procesos aquí empleados se determinó en función del rechazo R (%) de los componentes mayoritarios removidos y su valor se calculó con la expresión

$$R_i (\%) = \left(1 - \frac{C_{pi}}{C_{lri}}\right) 100 \quad (1)$$

donde C_{pi} (g L⁻¹) es la concentración del soluto i en el líquido filtrado/permeado (producto) y C_{lri} (g L⁻¹) es la concentración de la misma especie en el líquido residual de curtido. En la Tabla 2 se indican los resultados obtenidos. A modo de síntesis puede decirse que la técnica de uso más frecuente en la industria local es efectiva sólo para el agente curtiente. El menor contenido de Cr³⁺ en el líquido sobrenadante (120 h de reacción, cantidad estequiométrica de álcali, temperatura ambiente, filtración, 10 días de reposo y nueva filtración) fue 1,8 mg L⁻¹.

Tabla 2. Composición química de los líquidos filtrados (precipitación alcalina-adsorción) y del permeado (ósmosis inversa), indicándose para cada catión/anión su rechazo

Componente	Precipitación alcalina		Ósmosis inversa		Adsorción	
	g L ⁻¹	R (%)	g L ⁻¹	R (%)	g L ⁻¹	R (%)
cromo(III)	0,0018	99,82	0,0016	99,84	0,0045	99,55
sulfato	10,95	5,03	0,70	93,93	10,60	8,07
sodio	11,12	11,11	4,34	65,31	12,23	2,24
cloruro	10,67	4,73	6,55	41,52	10,98	1,96

La membrana semipermeable es una barrera selectiva al transporte de materia, impide el pasaje de soluto pero no el del solvente. La fracción que la atraviesa está constituida básicamente por agua con muy poca cantidad de sales disueltas (permeado). Por el contrario, la parte retenida tiene una concentración muy alta de sodio, cloruro, sulfato y cromo(III) (concentrado). La composición química del permeado y los respectivos rechazos se muestran en la Tabla 2.

La adsorción es un proceso capaz de separar cromo(III) del líquido residual de curtido por medio de sólidos capaces de desarrollar fuerzas superficiales de atracción. Las mismas se originan a partir de sustituciones isomórficas y disposición de grupos funcionales sobre superficies/bordes de las partículas. De acuerdo con estos mecanismos resulta una carga eléctrica que puede atraer o repeler las especies iónicas disueltas en medio acuoso. El carbón activado es utilizado con bastante frecuencia para remover sustancias tóxicas de efluentes líquidos industriales, por esta razón fue elegido para efectuar el presente estudio. Se determinó que a 40 °C su capacidad máxima es 40,2 mg de Cr³⁺ por g de adsorbente y la menor concentración del catión en una solución de equilibrio alcanza a 3,91 mg L⁻¹ [16]. Dicho valor casi duplica al de referencia y el efluente todavía no se puede descargar al medio ambiente. En el ensayo realizado con ~20% más de carbón activado (30 g L⁻¹ en lugar de 24,63 g L⁻¹ requeridos por estequiometría), se logró una concentración de cromo(III) (4,5 mg L⁻¹) superior a la esperada. Esta diferencia fue atribuida al hecho de haber trabajado en forma discontinua (reactor tipo *batch*) y no utilizarse una columna en contracorriente [19].

Conforme al límite máximo fijado para el vertido de cromo total (2,0 mg L⁻¹), precipitación alcalina y ósmosis inversa son convenientes para el tratamiento del líquido residual de curtido. Si se toman en cuenta los restantes constituyentes del efluente, el mayor rendimiento fue con tecnología de membrana. Una cuestión muy poco considerada en adsorción se refiere a si la elución del agente curtiende es suficiente para regenerar el adsorbente. Se advirtió que el carbón activado requiere una etapa posterior de activación [16], evidenciando este procedimiento de descontaminación las mayores desventajas operativas.

Recuperación del cromo(III) removido

El estado de agregación del cromo(III) separado fue fase sólida homogénea para precipitación alcalina, fase líquida homogénea para ósmosis inversa y fase sólida heterogénea para adsorción. La lixiviación del precipitado alcalino (24,99% p/p de Cr³⁺) y la elución del catión adsorbido (32,8 mg de Cr³⁺ por g de carbón activado) se efectuaron con ácido sulfúrico. A fin de facilitar la comparación, ambas soluciones se diluyeron hasta igualar el contenido de cromo(III) del concentrado (Tabla 3). La presencia de sulfato, sodio y cloruro en el concentrado (55,44 g L⁻¹) superó ~7 veces al lixiviado del precipitado alcalino (8,01 g L⁻¹) y casi cuadruplicó a la solución de desorción (14,44 g L⁻¹). Contrariamente a lo observado en la etapa anterior, el reciclado del agente curtiende recuperado por tecnología de membrana es la vía más dificultosa.

Tabla 3. Análisis químico de las soluciones resultantes de cada proceso: redisolución del precipitado alcalino, concentrado de ósmosis inversa y desorción del carbón activado

	Redisolución	Concentrado	Desorción
Componente	g L ⁻¹	g L ⁻¹	g L ⁻¹
cromo(III)	2,11	2,09	2,08
sulfato	7,78	22,96	14,31
sodio	0,09	19,53	0,05
cloruro	0,14	12,95	0,08

La espectrofotometría de absorción en la región visible de radiación electromagnética es la técnica empleada para diferenciar la estructura molecular de las especies solubles portadoras de cromo(III). El análisis se basa en que los electrones 3d (1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d³) pasan de sus 3 orbitales del subconjunto de menor energía a otros de mayor energía. Mediante cálculos teóricos fue establecido que las mencionadas transiciones d-d deberían ocurrir a: 575 nm (~207 kJ mol⁻¹), 403 nm (~296 kJ mol⁻¹) y 270 nm (~442 kJ mol⁻¹) [20]. El último de estos picos corresponde a la región ultravioleta. En la Figura 1 se exhiben los espectros de absorción de las tres soluciones que contienen el cromo(III) recuperado, del líquido residual de curtido (0,99 g L⁻¹ del catión) y de sulfato de cromo(III) (1,03 g L⁻¹ del catión).

Las bandas de absorción del concentrado se desplazaron mínimamente con relación al efluente líquido, este comportamiento sugiere que la conformación del ión complejo de

romo(III) tuvo cambios mínimos después de usarse la membrana semipermeable. Por su parte, los espectros de absorción correspondientes al lixiviado del precipitado alcalino y al eluido del adsorbente fueron similares al de sulfato de cromo(III). Si bien no es posible afirmar que se forma $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, los arreglos moleculares de las nuevas sustancias portadoras del catión son diferentes al inicial del dímero.

El concentrado tiene el mayor contenido de impurezas y aparece como la muestra más desfavorable para implementar nuestra propuesta. Por este motivo fue elegida para la preparación de un licor que posibilite el curtido de piel vacuna ($75\text{-}85\text{ g L}^{-1}$ del catión y $\text{pH}= 1,75\text{-}1,95$). La sal sólida comercial sulfato de cromo(III) 33% básico fue disuelta, alternativamente, con el concentrado y con agua. Mediante el agregado de carbonato de sodio se ajustó el pH a $2,8\text{-}4,1$, condición requerida para lograr una mayor fijación del cromo(III) a los grupos funcionales ácidos de la piel. La calidad de los materiales elaborados con los dos diluyentes se estableció a partir de la temperatura de encogimiento hidrotérmico (T_s). La T_s es una medida de la estabilidad estructural del cuero en estado húmedo y su valor permite determinar la eficacia del agente curtiente. Los valores promedios de T_s fueron: $62\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ para la piel vacuna original, $99\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ para los cueros producidos con la sal sólida comercial +concentrado y $99\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ para los cueros producidos con la sal sólida comercial+agua.

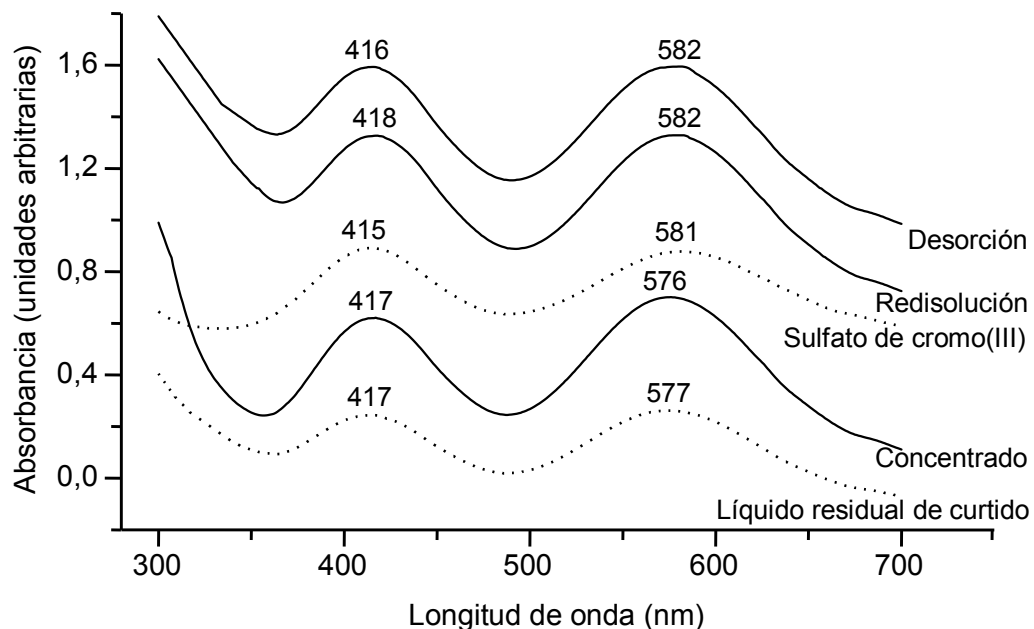


Figura 1. Espectros de absorción de las soluciones que contienen el cromo(III) recuperado (redisolución del precipitado alcalino, elución del carbón activado, concentrado de ósmosis inversa), del líquido residual de curtido y de sulfato de cromo(III)

CONCLUSIONES

Se estableció la conveniencia de remover las grasas y sustancias proteínicas del líquido residual de curtido. Este pre-tratamiento mejoró el rendimiento de los procesos empleados y la pureza del cromo(III) obtenido con esta metodología.

Bajo las condiciones óptimas determinadas en cada caso, los contenidos de Cr^{3+} fueron $1,8\text{ mg L}^{-1}$ para el líquido sobrenadante (precipitación alcalina), $1,6\text{ mg L}^{-1}$ para el permeado (ósmosis inversa) y $4,5\text{ mg L}^{-1}$ para la solución de equilibrio (adsorción).

Se comprobó que con ácido sulfúrico $0,5\text{ M}$ fue redisoluelto el cromo(III) contenido en el precipitado alcalino y el retenido sobre carbón activado. En cuanto al concentrado, fue usado como solvente del sulfato de cromo(III) 33% básico comercializado en estado sólido. Con el licor así elaborado se procedió al curtido de piel vacuna, obteniéndose resultados muy satisfactorios.

La elección de la ruta que resulta más propicia para reutilizar el cromo(III) surge de considerar el procedimiento en su totalidad, o sea la suma de las etapas de separación y recuperación.

REFERENCIAS

1. A. Cassano, L. Della Pietra, E. Drioli. Integrated membrane process for the recovery of chromium salts from tannery effluents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 6825-6830, 2007.
2. Z.-R. Guo, G. Zhang, J. Fang, X. Dou. Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 14, 75-79, 2006.
3. L.M. Ortega, R. Lebrun, I.M. Noël, R. Hausler. Application of nanofiltration in the recovery of chromium (III) from tannery effluents. *Separation and Purification Technology*, 44, 45-52, 2005.
4. J. Ludvik, J. Buljan. Chrome management in the tanyard. United Nations Industrial Development Organization, Vienna, 2000.
5. E. Heidemann. Fundamentals of leather manufacture. Eduard Roether KG, Darmstadt, 1993.
6. T. Thorstensen. Pollution prevention and control for small tanneries. *Journal of American Leather Chemists Association*, 92, 245-255, 1997.
7. A. Püntener. The ecological challenge of producing leather. *Journal of American Leather Chemists Association*, 90, 206-219, 1995.
8. R.J. Watts. Hazardous wastes: sources, pathways, receptors. John Wiley and Sons, New York, 1997.
9. J. Harte, C. Holdren, R. Schneider, C. Shirley. Guía de las sustancias contaminantes. Editorial Grijalbo, México, 1995.
10. Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants. Chromium. National Academy of Sciences, Washington D.C., 1974.
11. B.H. Hintermeyer, R.A. Curvale, A. Pérez Padilla, E.L. Tavani. Comparative analysis on efficiency of reverse osmosis and alkaline precipitation to remove hazardous substances contained in a tanning wastewater. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 71, 79-84, 2012.
12. B.H. Hintermeyer, N.A. Lacour, A. Pérez Padilla, E.L. Tavani. Separation of the chromium(III) present in a tanning wastewater by means of precipitation, reverse osmosis and adsorption. *Latin American Applied Research*, 38, 63-71, 2008.
13. S. Srivastava, I.S. Thakur. Isolation and process parameter optimization of *Aspergillus* sp. for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technology*, 97, 1167-1173, 2006.
14. S. Sharma, A. Adholeya. Detoxification and accumulation of chromium from tannery effluent and spent chrome effluent by *Paecilomyces lilacinus* fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 309-317, 2011.
15. C. Covarrubias, R. García, R. Arriagada, J. Yáñez, M.T. Garland. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 220-231, 2006.
16. B.H. Hintermeyer, E.L. Tavani. Adsorción sobre carbón activado como una ruta alternativa para recuperar cromo(III) del líquido residual de curtido. Libro de las XI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, 319-324, 2012. Neuquén, 24/26-10-2012.
17. A.E. Greenberg, L.S. Clesceri, A.D. Eaton (Editors). Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th ed., American Public Health Association, Washington D.C., 1992.
18. International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. Determination of nitrogen and hide substance (IUC 10)/ Determination of matter soluble in dichloromethane and free fatty acid content (IUC 4). Society of Leather Technologists and Chemists, 1996.
19. M.D. LeVan, G. Carta, Adsorption and ion exchange, Sección 16 en Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th ed., D.W. Green (Editor), Mc Graw Hill, New York, 2008.
20. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed., John Wiley and Sons, New York, 1999.