

REUSO DE CROMO EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE UNA CURTIEMBRE

G. Salas Colotta

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química
Departamento de Operaciones Unitarias

RESUMEN

El método convencional del curtido de pieles en la industria de cuero es usando sales de cromo. El agotamiento del cromo es muy pobre, de tal modo, que el cromo no fijado se elimina como tóxico en el efluente. Una de las opciones de proceso más limpias recomendadas es que el cromo que se emite con el efluente, se puede recuperar para su reutilización asegurando no solamente la economía del uso del cromo, sino también una disminución del impacto ambiental de esta sustancia tóxica.

Previo a la precipitación del cromo del agua residual de curtido, con un contenido de 3200 mg/L de Cr (pH= 3,5) se flota la grasa y se separaran los sólidos suspendidos en un sistema de flotación por aire disuelto - sedimentador. El cromo es luego es precipitado a un pH de 9.1, usando magnesia comercial, con un contenido de 65% de MgO lográndose una eficiencia de separación de 99,9% (Cr en efluente final = 0,0072 mg/L) y un consumo de 0,12 kg de MgO por cada kg equivalente de Cr_2O_3 . El precipitado de cromo es redissuelto con ácido sulfúrico concentrado y reusado en el proceso de curtido de costra.

Palabras claves: tratamiento de aguas, aguas residuales, aguas residuales de curtiembres.

ABSTRACT

The conventional method of chrome tanning, employed in Leather industry, results in a very poor exhaustion of chrome, thereby adding to the toxicity of the effluent. One of the cleaner processing options recommended is that the chrome which is let out in the effluent, may be recovered for reuse to ensure not only economy of usage of chrome, but also effective management of this toxic substance.

The waste water tannery contents 3 200 mg/L of Cr (pH = 3,2). The methodology involves precipitation of chrome with an alkali with pH = 9,1 and consume of 0,12 kg de MgO for one kg equivalent de Cr_2O_3 . The efficiency of recovery of Cr is 99,9 % (Cr water treatment 0,007 mg/L) with use Magnesia 65% MgO of purity. The supernatant liquor is separated, allowing the resulting precipitate to settle down. This precipitate is treated with sulfuric acid again, which can be reused.

Keywords: Waste water treatment, Tannery water treatment.

1. INTRODUCCIÓN

El control de la contaminación ambiental, ha cambiado hacia nuevas tendencias preventivas que reformulan la pregunta ¿qué hacemos con los residuos?, ¿qué podemos hacer para no generar residuos?.

Hasta hace poco años atrás, los esfuerzos para enfrentar la contaminación generada por

las industrias se concentraron en el tratamiento de residuos «al final del proceso», lo que ha conducido a que la atención haya estado centrada en cómo eliminar los residuos, una vez que éstos han sido generados. Los métodos de tratamiento «al final del proceso» requieren de la instalación de sistemas de tratamiento basados, ya sea, en tecnologías de punta o en tecnologías tradicionales. Las

tecnologías de punta, por lo general, emplean espacios reducidos, pero son de alto costo tanto en su adquisición, como en su operación. Las tecnologías tradicionales, tales como lagunas anaeróbicas o lagunas de oxidación (aeróbicas), si bien son de menor costo, requieren de espacios considerables. En particular, las empresas ubicada en áreas urbanas, por falta de espacio, se ven obligadas a considerar la adquisición de tecnología de punta para el tratamiento final de sus residuos.

Los métodos de tratamiento «al final del proceso», en general, dan buenos resultados. Sin embargo, su alto costo constituye una seria restricción al mejoramiento continuo de la competitividad de las empresas.

Los esfuerzos que se hacen para reducir la contaminación ambiental, especialmente el impacto ambiental de los procesos industriales, han dado como resultado el surgimiento de varias prácticas para remplazar el antiguo control al final del proceso por procedimientos más «respetuosos» con el medio ambiente, disminuyendo sustancialmente la producción de desechos o contaminantes. Vale mencionar dos prácticas esperanzadoras a corto plazo que son: Producción más limpia (PML), y cero emisiones (ZERI: Zero Emissions Research Initiative)¹.

La PML se refiere al incremento de la eficiencia productiva, que exige que la empresa haga un uso óptimo de materias primas, agua y energía, entre otros insumos, permitiéndole producir la misma cantidad de productos con una menor cantidad de insumos. Esto disminuye el costo unitario de producción y, al mismo tiempo, reduce la cantidad de residuos generados. Más aún, se reduce tanto el costo de tratamiento de desechos como los impactos negativos en el medio ambiente.

Por lo tanto, incrementar la eficiencia productiva implica beneficios económicos y ambientales simultáneos, que pueden no solo solventar las acciones de PML, sino mejorar la competitividad de las empresas. Por tanto, la PML debe concebirse como estrategia empresarial que, al minimizar los daños am-

bientales y maximizar los rendimientos económicos, es ambientalmente y económicamente sostenible, por lo que puede y debe, ser aplicada por cualquier tipo de empresa.

La ventaja de aplicar prácticas de PML surge en forma natural ya que promueve el uso eficiente de materias primas, agua y energía, entre otros insumos, fin de eliminar o reducir, en las fuentes de origen, la cantidad de residuos no deseados que se generan durante los procesos de producción. De esta manera, además de reducir los costos unitarios de producción, se reducen los requerimientos para el tratamiento final de desechos y, por ende, se reduce el costo de adquisición de la planta de tratamiento y el de las operaciones asociadas al mismo.

La PML incorpora las prácticas de prevención de la contaminación y las tres R's (reuso, reciclaje y recuperación), donde, el reciclaje consiste en convertir el residuos en una materia prima o un nuevo producto, reuso es volver a utilizar el residuo en su forma de insumo original y recuperación es aprovechar o extraer componentes útiles del residuo. Por lo tanto, una conclusión lógica de lo expuesto en el párrafo anterior, es que la opción de introducir prácticas de PML debe ser considerada antes de abordar soluciones de tratamiento «al final del proceso».

Esta conclusión está respaldada por experiencias a nivel mundial, las que han demostrado que, tanto a corto como a largo plazo, las prácticas de PML son efectivas desde un punto de vista económico, y más sensatas desde un punto de vista ambiental, que los métodos tradicionales de disposición y/o tratamiento «al final del proceso».

Cero emisiones (ZERI) es el aprovechamiento al máximo de toda la materia prima que se emplea en un proceso, de tal forma que los residuos o subproductos se utilicen como materias primas para generar otros productos con mayor valor agregado. Dentro de este nuevo enfoque los efluentes sólidos y líquidos que son emitidos por las fábricas se consideran parte integral de los procesos.

De manera general, el término «residuo» se conceptúa como «materia prima de menor valor», mientras que el término «desecho» se conceptúa como «materia a la que ya no se le da valor alguno» y por lo tanto se le descarga o emite. Reciclar, reusar y/o recuperar residuos permite minimizar los desechos.

El estudio se enmarca dentro de las prácticas anteriormente mencionadas, el cual describe un método simple y económico para la remoción y recuperación del cromo de los efluentes de la industria de curtidos, por métodos de precipitación controlada. El proceso se realiza en forma discontinua o «batch».

II. CURTIDO MINERAL CON CROMO

El curtido tiene el propósito de convertir las pieles en material no putrescible (Wet blue)². El agente curtiente se fija en las fibras de colágeno, estabilizándolas a través de uniones cruzadas (es decir uniones químicas entre fibras). Dependiendo del tipo y cantidad de curtiente añadido a las pieles, se produce diferentes tipos de cueros.

El agente de curtido más usado es el sulfato básico de cromo trivalente, cuyo contenido equivalente de cromo (Cr_2O_3) es del 25 al 36%.

Una etapa previa al curtido es el piquelado que tiene como objetivo llevar las pieles al pH requerido para el curtido (pH final 2,8) y, al mismo tiempo, detener cualquier tendencia al hinchamiento ácido. Normalmente se emplea cloruro de sodio y ácido sulfúrico y/o ácido fórmico.

Para un óptima fijación del cromo en el colágeno, el pH debe alcanzar valores de 3,5, con un incremento paulatino del pH, por lo que es necesario neutralizar los ácidos del piquelado durante el curtido, empleando para ello un agente basificante. El agente basificante utilizado magnesia mineral, que contiene 65% de óxido de magnesio (MgO).

Debido a su baja solubilidad, reacciona lentamente con los ácidos.

Como se menciona anteriormente, el curtido convencional con cromo presenta un pobre agotamiento del cromo. Entre el 60 y 80% del cromo puede fijarse en el cuero, el restante se pierde en los efluentes líquidos

Las descargas de efluentes del curtido al cromo, contienen el contaminante principal que es el cromo, el cual mayormente, está bajo la forma de Cr(III), cuya toxicidad es baja comparada con el Cr(VI) y el Cr(IV), que son cancerígenos. Si embargo emitos a la alcantarilla puede ser oxidado a las formas tóxicas. El efluente líquido del curtido, además, tiene carácter ácido y contiene cloruro de sodio^{3,4}.

En el cuadro adjunto se muestra los valores de descarga específicas para esta operación de curtido.

Parámetro	Valor
Volumen de agua m ³ / t piel	4
Sólidos suspendidos [kg/t piel]	7
DBO [kg/t piel]	3
DQO [kg/t piel]	7
Cromo, Cr [kg/t piel]	12,8
Aceites y grasas [kg/t piel]	5

III. MATERIALES Y MÉTODOS

La solución de cromo utilizada fue el licor residual proveniente de un curtido, el cual presentaba una concentración inicial de 3200 ppm. Los análisis químicos se realizaron por colorimetría, en un Spectronic 20. Bauch & Lomb, empleando el método recomendado en el Standard Methods⁵ y por adsorción atómica, obteniéndose resultados similares

Para seleccionar el reactivo precipitante se debe considerar, además, que:

- La adición de hidróxido de sodio o hidróxido de calcio, eleva rápidamente el pH, lo que ocasiona una rápida precipitación del hidróxido de cromo y la formación de un lodo voluminoso, difícil de decantar. Es necesario filtrarlo en filtro prensa con precapa, con lo que se

produce la contaminación del cromo a recuperar

- La adición de óxido de magnesio, base débil, eleva lentamente el pH, ocasionando una lenta precipitación del hidróxido de cromo, el cual forma un lodo denso, con cristales grandes lo que permite su fácil decantación.

Se emplea el MgO sólido comercial (65% de pureza) como agente precipitante. Puede adicionarse lenta o rápidamente debido a que cualquier exceso no causará que el pH suba más allá de 9, de modo que la redisolución del lodo no es significativa

Se empleó para la prueba de precipitación del cromo:

- un tanque para coleccionar los baños residuales
- Un tanque con agitador y controlador de pH para adicionar la cantidad correcta de base para la precipitación
- Un tanque de sedimentación para el hidróxido de cromo.
- Un filtro de gravedad para separar el lodo de hidróxido de cromo

Se empleó para la prueba de recuperación de cromo para su reutilización:

- Un tanque con agitador y equipo de calentamiento para su redisolución del hidróxido de cromo con ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado

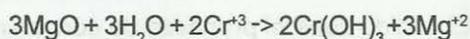
IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

EL método más empleado a nivel mundial, para la recuperación de cromo⁷ y su posterior reuso, consiste en precipitar el cromo de los baños residuales de curtido, en medio alcalino controlado. Una vez separado y lavado el precipitado, éste puede ser rediseuelto, con ácido sulfúrico para su reuso en un nuevo ciclo de curtido.

Para la precipitación del cromo, se debe proceder de la siguiente manera:

- a) Remover las grasas sobrenadantes por flotación con aire disuelto y filtrar los baños residuales antes de procesarlos
- b) Seleccionar el agente precipitante del cromo. Cuanto más insoluble sea el agente precipitante (de carácter básico) la velocidad de suministro de oxidrilos será más lenta, lo que conduce a la formación de un precipitado más grueso y, por lo tanto, más fácilmente separable, aunque, obviamente, se requiere de mayor tiempo para la precipitación total del cromo.

Según los criterios antes mencionados, por su poca solubilidad, el agente precipitante ideal es el óxido de magnesio (MgO).



- c) Añadir lentamente el agente precipitante del cromo con agitación continua en tanque precipitador.
- d) Controlar el pH durante la precipitación. Se ajusto el pH hasta el valor de 9.
- e) Controlar los tiempos de precipitación. El lodo de cromo sedimenta totalmente mediante reposo de una noche o 24 h.
- f) Eliminar el líquido sobrenadante y filtrar los lodos sedimentados.

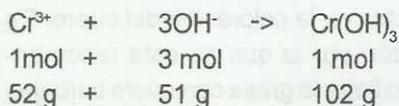
Una vez precipitado el cromo, como hidróxido de cromo, es necesario rediseolverlo para introducirlo nuevamente al proceso de curtido. Para este objeto se sigue el siguiente procedimiento.

- a) Disolver el precipitado filtrado $Cr(OH)_3$ con ácido sulfúrico concentrado. La adición de ácido debe hacerse con agitación permanente hasta alcanzar un pH de 2,5. La reacción que se verifica es $Cr_2O_3 + 3 H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3 H_2O$
- b) La solución de sulfato de cromo obtenida puede ser reciclada en el proceso de curtición reemplazando hasta un 30% de las sales de cromo frescas. Según el informe de la Comisión Europea⁸, las experiencias muestran que para curtir

costra, se puede usar hasta el 100% de la solución de sulfato de cromo.

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La teoría de la precipitación del cromo de soluciones acuosas se encuentra en las curvas de solubilidad de especies químicas de este metal. El comportamiento teórico del cromo, presenta una solubilidad mínima alrededor de pH = 8. La adición del precipitante (MgO), en una primera fase, neutraliza el ácido existente en el agua residual de curtido (pH = 3,2), por lo que el pH sube en forma gradual. Al alcanzar el pH de precipitación (pH = 9), el cromo en solución empieza a precipitar, por lo que todos los oxidrilos (OH-) provenientes del precipitante se consumen de acuerdo a la siguiente reacción:



El pH en este punto se mantiene relativamente constante hasta que todos los oxidrilos han sido consumidos en la precipitación del hidróxido de cromo. A partir de ello, la adición de más precipitante genera un incremento de pH.

Cuadro N° 1. Datos de pruebas de precipitación de cromo con MgO.

Prueba	pH inicial	pH final	Precipitante	Cantidad de precipitante g	Cromo en agua residual [mg/L]	Cromo en solución después de la precipitación [mg/L]
1	3,4	9,1	Mg(65 % pureza)	10	3 200	0,0072
2	3,5	8,5	Mg(65 % pureza)	10	3 120	0,0095

En forma práctica, por lo explicado, una vez que se ha llegado al pH óptimo (pH = 9) para la precipitación, debe añadirse un exceso de precipitante, para que pueda reaccionar con el cromo. Lo teórico es añadir el precipitante en una proporción equivalente de tres moles de oxidrilos por mol de cromo de acuerdo a la reacción descrita anteriormente. Debe dejarse reposar unas 2 a 3 horas, verificar el pH y, según éste, añadir la cantidad de precipitante que sea necesaria para alcanzar el pH deseado.

En relación a las pruebas efectuadas, y en forma cualitativa, se puede decir que éstas fueron satisfactorias (ver figura N° 1).

En la figura N° 2. Se muestra un diagrama de flujo del sistema de precipitación de cromo.

El cuadro N° 1 muestra datos de prueba de precipitación de cromo con MgO (para 0,5L de solución). Para el equivalente a 1 kg de Cr₂O₃ en baños residuales, se requiere 0,12 kg de MgO.

El MgO fue añadido en exceso (6,2 veces por encima de la cantidad estequiométrica) lo que aseguró una precipitación total del cromo.

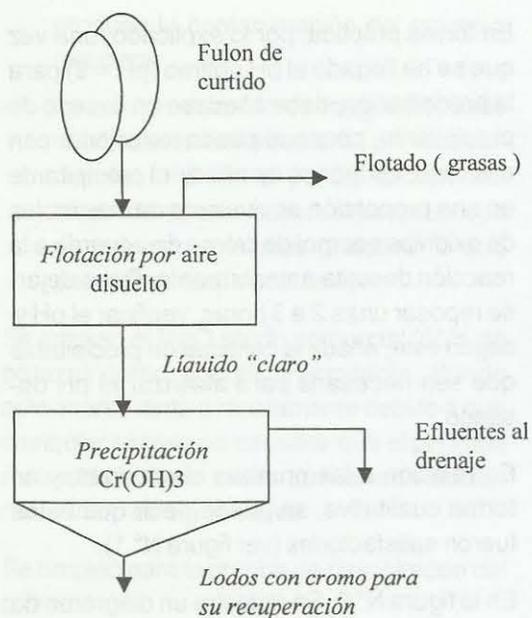


Figura N° 2. Diagrama de flujo para precipitación de cromo.

IV. CONCLUSIONES

- Generalmente, los baños residuales de curtido al cromo convencional son los que se emplean en la recuperación de cromo, y no así los baños residuales de curtido de alto agotamiento debido al poco contenido de cromo que poseen.
- La recuperación de cromo es una técnica que requiere de un mayor control operativo, ya que la cantidad de impurezas y reactivos presentes puede aumentar y afectar negativamente la calidad del cuero, en caso de que este sea utilizado en el curtido.
- Es atractivo si varias curtiembres se asocian y comparten un único sistema de recuperación de cromo.
- Un criterio a tomarse en cuenta es el económico: el precipitante más barato es el hidróxido de calcio, seguido del hidróxido de sodio, el carbonato de calcio y, el más caro, el óxido de magnesio. Si embargo utilizando el MgO que es el mismo basificante que se usa en curtiembres, el reuso del cromo

recuperado no afecta la calidad del cuero terminado.

- La recuperación de cromo es del 99,9% y el control tecnológico no es tan riguroso y puede ser aplicado por industrias de todo tipo.
- Es recomendable redissolver el residuo lo más pronto posible, ya que este se vuelve cada vez menos soluble conforme pasa el tiempo.
- La presencia de una concentración moderada de compuestos orgánicos contenida en los baños de curtido (grasas, biocidas y otros) no afecta adversamente a la precipitación de cromo y su redissolución. Si embargo, estos compuestos presentes en baños de cromo recuperados, pueden causar algunos problemas en la producción de cueros de alta calidad al introducir defectos en la coloración del cuero. Es la razón por lo que se está recomendando flotar la grasa con micro burbujas producidas a través de la despresurización de aire disuelto.
- Los beneficios ambientales son la reducción de la descarga de cromo en el efluente.
- Los beneficios económicos son el ahorro de reactivos de cromo y disminución de los costos de tratamiento final si el cromo es recuperado y reusado en el curtido de pieles.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles. «Guía técnica de producción más limpia en curtiembres». Bolivia, 1993.
2. Frenrup Willy. Danish Technological Institute / Environmental Technology, «Practical Limit values for Chemical Substances and Physical Agents Biological Exposure Indices», 1998.
3. Rydin Stefan, Fendrup Willy. Nordic Council of Ministers, «Possibility for

- reduction of the Pollution Load from Tanneries», Nordisk seminar-og Arbejdsrapport, Danish Technological Institute, 1993.
4. Gulas, V. Y Lindley, R. *Journal WPCF*, Vol. 50 (7), 1978.
 5. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; 13th ed., American Public Health Association, New York, 1971.
 6. Wastewater Engineering. Treatment; Disposal Reuse, Metcalf & Eddy, 3ra Ed. McGraw-Hill, Inc., USA, pp. 475-578, 1991.
 7. J. Ludvick. United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) «Crome mangement in the Tayard», (October, 1980).