



**CONAMA10**  
CONGRESO NACIONAL  
DEL MEDIO AMBIENTE

COMUNICACIÓN TÉCNICA

## **Depuración de Cromo III en aguas residuales que contienen alta carga proteica**

Autor: Ana Moral Rama

Institución: Universidad Pablo de Olavide de Sevilla

e-mail: [amoram@upo.es](mailto:amoram@upo.es)

Otros Autores: Antonio Tijero Cruz (Universidad Complutense de Madrid); Julio Tijero Miquel (Universidad Complutense de Madrid) Esperanza Torres García (Universidad Complutense de Madrid); Ildfonso Pérez Ot (Universidad Pablo de Olavide)

## RESUMEN

En el proceso de curtido, la industria de la tenería emplea para el tratamiento de las pieles distintos métodos entre los que destacan el curtido al cromo (80%), el uso de taninos vegetales. Esto provoca una contaminación significativa del agua residual debido a la presencia de complejos de Cr(III) y cloruros, además de una presencia bastante importante de colágeno. El contenido en cromo de las aguas residuales es muy variable, pudiendo oscilar entre 4000-5000 ppm hasta 1000-1500 ppm, según el tipo de proceso utilizado. La normativa legal existente indica que el contenido de Cr (III) ha de ser inferior a los 2mg/L. Uno de los procesos químicos más comúnmente empleados en la eliminación del Cromo es la precipitación basada en el ajuste del pH por adición de agentes alcalinos. En el presente estudio se evaluó la capacidad de la NaOH como agente precipitante, sobre tres mezclas de diferentes concentraciones de complejos formados a partir del  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y el colágeno. El tratamiento del agua con cromo III necesita una etapa de floculación posterior a la precipitación alcalina, con el objetivo de retener el complejo proteína-cromo III disperso en agua. Se han realizado pruebas con diversos floculantes de distinta carga y peso molecular, para evaluar cual de ellos da lugar a una mejor eliminación del complejo minimizando el consumo de reactivos con la consiguiente disminución del impacto medioambiental. Se puede apreciar que la correcta selección del floculante (poliacrilamida) permite la precipitación de dichos complejos con un bajo consumo del mismo, obteniendo agua con un contenido en Cromo que permite su vertido.

## PALABRAS CLAVE

Precipitación alcalina, tratamiento de aguas, metales pesados, poliacrilamidas.

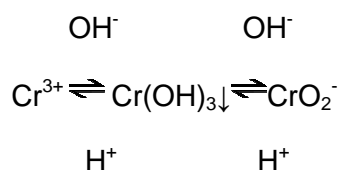
## INTRODUCCIÓN

Actualmente, algunas industrias de tratamientos metálicos superficiales, textiles, así como industrias del curtido utilizan disoluciones de cromo o compuestos organo metálicos de cromo en alguna de sus etapas de fabricación. Las aguas residuales procedentes de estos procesos están contaminadas con este metal, con el gran componente de riesgo medioambiental y para la salud humana que conlleva [1]. El proceso de curtido mediante la utilización de compuestos de cromo es uno de los métodos más comunes utilizados en el procesamiento de pieles y la contaminación ambiental es uno de los problemas más difíciles a los que se enfrenta la industria mundial del cuero en la actualidad [2-4]

En este proceso entre el 60 y el 70% del cromo utilizado reacciona con las pieles, es decir, que entre el 30 y el 40% del cromo adicionado permanece en los residuos sólidos y líquidos (especialmente en las disoluciones agotadas). Por lo tanto, las aguas residuales del proceso de curtido han de ser tratadas para evitar los contaminantes de Cr en el medio ambiente. Además, otro aspecto a considerar, tanto desde el punto ambiental como económico, es la posibilidad de recuperar este metal de las aguas residuales [5,6], ya que el coste del cromo no utilizado es importante en el coste de las operaciones de curtido. Las concentraciones de cromo iónico en las aguas residuales, antes del tratamiento varían ampliamente de una tenería a otra. Hafez et al. y Chaudry et al. reportaron concentraciones de CrIII en las aguas residuales entre 2500 y 8000 mg/L y entre 1300 y 2500 mg/L, respectivamente [7].

Aunque la solubilidad del hidróxido de cromo es muy baja, para alcanzar eficacias de depuración adecuadas a los límites de vertido establecidos, han de tenerse en cuenta las características propias de estas aguas residuales a la hora de la realización del tratamiento del cromo residual, ya que influyen de manera determinante en la concentración final [3].

La precipitación del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  tiene lugar según los equilibrios siguientes:



El hidróxido de cromo es un hidróxido anfótero, que puede disolverse cuando las aguas están a pH inferior a 5,5 o superior a 12. Además, el  $\text{Cr}^{3+}$  forma complejos de coordinación con diferentes compuestos como amoníaco, aminas y aminoácidos presentes en altas concentraciones en las aguas residuales. También cabe destacar grandes cantidades de proteínas como el colágeno procedentes del tejido conjuntivo de la piel, a cuyos grupos amino se une el cromo.

El  $\text{Cr}^{3+}$  en disolución como  $[\text{Cr}^{3+}]$  en la precipitación alcalina es el resultante del equilibrio de precipitación de su hidróxido y del cromo libre, que a su vez, viene dado por el

equilibrio de formación de los complejos de cromo con las materias quelantes presentes en las aguas residuales, dadas por la constante de estabilidad de los complejos que secuestran al ión  $[\text{Cr}^{3+}]$ .

La eliminación del  $[\text{Cr}^{3+}]$  de una corriente de agua que contiene materia formadora de complejos con el Cr se puede realizar mediante los siguientes mecanismos:

- Hidróxido de Cr Precipitado:
  - Sedimentado.
  - En suspensión.
- Complejos de Cr Formado:
  - Separado por sedimentación.
  - En suspensión.

La materia orgánica (proteínas, aminoácidos) tienen un efecto secuestrante sobre los iones  $\text{Cr}^{3+}$ . La cantidad final en el agua no es la que determina el producto de solubilidad, sino lo que resulta del  $\text{Cr}^{3+}$  libre en forma iónica que debe ser muy pequeña a pH 7 y el  $\text{Cr}^{3+}$  secuestrado como complejo que si no se ha separado por sedimentación o filtración es una cantidad considerablemente mayor.

El fenómeno de formación de hidrogeles de cromo es complejo y depende de la edad de las aguas. La precipitación de cromo transcurre con los fenómenos de olación, en la que se forma inicialmente un dímero por la unión de dos hidroxocomplejos de Cr a través de grupos  $\text{OH}^-$ , con el consiguiente desplazamiento de dos moléculas de agua. La presencia de otros grupos hidroxilo en los monómeros iniciales puede conducir a la posterior formación de cadenas poliméricas. La oxolación de los polímeros formados por olación se produce por la eliminación de protones, con la correspondiente acidificación del medio y la aparición de enlaces en los que el oxígeno comparte únicamente ligandos con el Cr [8].

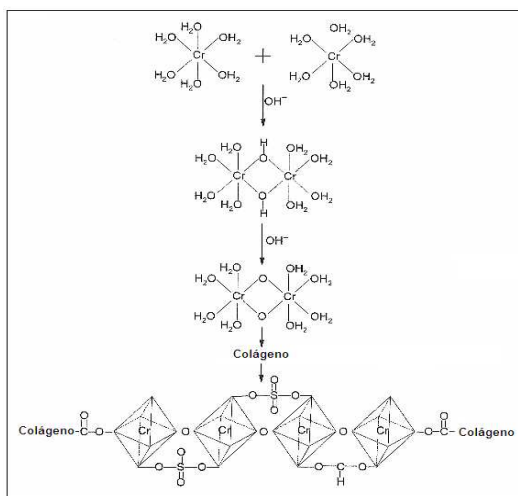


Figura 1. Esquema de la oxolación de los complejos de cromo III

En la figura 1 se muestra el esquema propuesto por Chandao et al. de la oxolación de los complejos de cromo III formados durante la alcalinización y su complejación con proteína.

Chandao Mu et al. encontraron que la precipitación alcalina del cromo es incompleta, incluso empleando hidróxido de calcio o de magnesio como álcalis, así mismo, también es incompleta la hidrólisis alcalina de la materia orgánica en suspensión como vía de liberación del cromo y posterior precipitación, por lo que proponen una hidrólisis enzimática, como alternativa.

Así pues, para la eficaz eliminación de  $\text{Cr}^{3+}$  de las aguas residuales es preciso, también, separar el cromo secuestrado o bien que éste sea eliminado conjuntamente con la materia orgánica secuestrante ya sea por filtración, sedimentación o cualquier otra técnica.

En este trabajo se propone un proceso de purificación de las aguas residuales que contienen cromo y proteínas y sus productos de hidrólisis más o menos incompleta, basada en la precipitación a pH controlado, seguida de una etapa de floculación de la materia coloidal, tanto en forma de hidróxido de Cromo, o de los productos a los que se asocia el cromo iónico o los complejos Cr IV. La floculación química es una operación crucial en numerosos procesos que implican la separación de partículas sólidas de pequeño tamaño, mediante procesos de sedimentación, flotación, filtración o espesamiento. El rendimiento de estas operaciones depende de las propiedades de las partículas a separar, lo que hace de la floculación una operación fundamental en el tratamiento de aguas residuales urbanas o industriales, en la potabilización de aguas y en el espesamiento de lodos.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

La primera solución patrón fue preparada por disolución de 1g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (SIGMA) en 1L de agua destilada. El ligando orgánico empleado para la formación de los complejos fue el Colágeno tipo I de bovino (SIGMA). Para la preparación de la solución de trabajo del Colágeno se peso 1g de este y se disolvió en 1L de agua a temperatura ambiente con agitación durante 24 horas. La concentración del colágeno fue determinada por peso seco y se obtuvo una concentración final de 0,8475 g/L. A partir de esta disolución se prepararon concentraciones de Colágeno de 50 mg/L y 25 mg/L usadas posteriormente en la formación de los complejos.

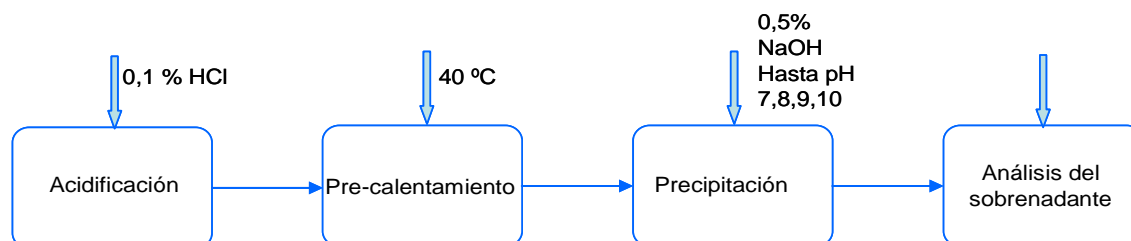
Para la realización del estudio de floculación se empleo una técnica basada en la utilización de un sensor que mide los pulsos de reflexión sobre las partículas en suspensión de un haz láser focalizado. El equipo empleado fue un FBRM M500P fabricado por Lasentec Mettler Toledo, en Seattle, EE.UU [9,10]. . La técnica FBRM proporciona la distribución de la longitud de cuerda de las partículas en suspensión en tiempo real. Esta distribución depende de la forma, tamaño y el nos permite determinar el rendimiento de los distintos floculantes utilizados en la experimentación [11].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La primera etapa de la investigación fue la realización de los ensayos de solubilidad. El objetivo de estos ensayos fue la determinación del mejor pH de solubilidad. Los ensayos fueron realizados con colágeno y las concentraciones de las disoluciones utilizadas y sus ratios Cr-colágeno se muestran en la tabla I. Las disoluciones fueron acidificadas con HCl 0,1% hasta un pH de 2, y los ensayos se realizaron a pH 7, 8, 9 y 10. Los ajustes de pH fueron realizados con una solución de NaOH al 0,5%. Los complejos obtenidos en la experimentación se decantaron durante una hora y una alícuota del sobrenadante fue analizada con el objetivo de determinar la concentración de Cr. Después de la digestión, la concentración total de Cr fue medida por espectrometría de emisión con una fuente de excitación de la ICP. La figura 2 muestra el esquema realizado durante la experimentación.

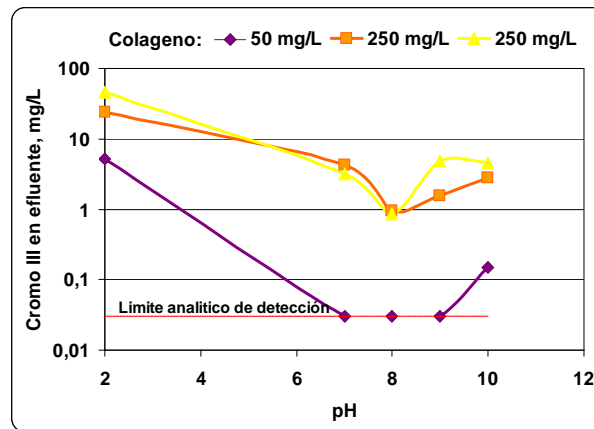
**Tabla 1. Concentración y ratios del Cr-colágeno.**

[Cr]	[Colágeno]	Ratio Cr/colágeno
5	50	1:10
25	250	1:10
50	250	1:5



**Figura 2. Esquema de la obtención del pH de solubilidad óptimo.**

La reacción de los complejos con NaOH da como resultado la formación de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  de baja solubilidad ( $K_{sp}: 6.7 \cdot 10^{-31}$ ), haciendo que el ión simple Cr(III) pueda ser fácilmente precipitado y removido de una solución acuosa por medio de alcalinización y precipitación. La figura 3 muestra los resultados obtenidos durante los ensayos de solubilidad óptima. De acuerdo a dichos resultados es evidente que el máximo de recuperación del Cr fue a pH de 8 cuando se usa hidróxido de sodio como agente precipitante. De otra parte fue observado que a pH 9 y 10, debido al aumento de la concentración del agente precipitante en las muestras, la remoción del Cr disminuyó y por lo tanto implicó un aumento de la concentración de Cr en el sobrenadante de las mezclas usadas en el ensayo, probablemente ocasionado por un proceso de peptización lo cual conduce a la redispersión del Cr recién precipitado por cambio en la cargas eléctricas del complejo ocasionado por la presencia de un ión común en la solución.



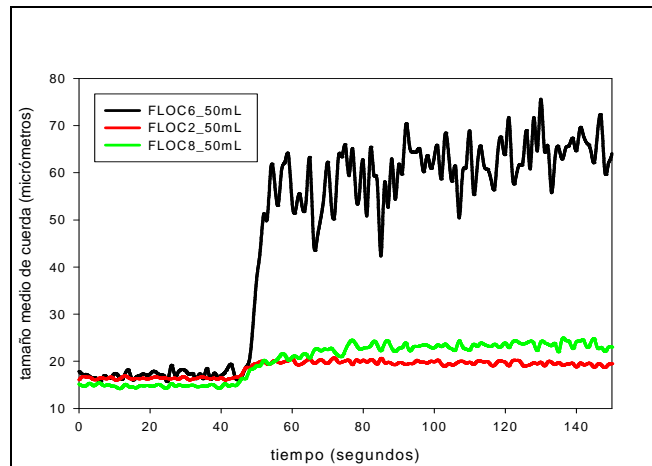
**Figura 3. Concentración de cromo después de precipitación alcalina.**

El pH óptimo para la precipitación de estas soluciones es de 8, como se muestra en la figura 3. La eliminación de cromo de las aguas que contienen 50 mg / L de colágeno se llevó a cabo por sedimentación, después de la precipitación alcalina con un pH entre 7 y 9. Después de establecerse, el agua clarificada presentó una concentración de cromo inferior al límite de la técnica analítica utilizada. Sin embargo, a mayor concentración de colágeno (250 mg / L), la concentración final de cromo fue mucho mayor que las deducidas a partir del producto de solubilidad. A pH 8, las concentraciones fueron ligeramente inferiores a 1 mg / L de Cr (III) y en los valores de pH otros estos fueron mayores.

La etapa siguiente en la experimentación fue la selección de los floculantes. Los ensayos se realizaron sobre una disolución de 250 mg/L a las concentraciones de Cr (III) de 25 y 50 mg/L. Las características de los floculantes estudiados se muestran en la tabla 2. Los ensayos de floculación se realizaron mediante la utilización del FBRM. La figura 4 muestra los resultados obtenidos con el FBRM para dichos floculantes.

**Tabla 2. Características de los floculantes empleados en el proceso**

Floculante	Tipo de carga	Carga	Peso molecular
FLOC.1	Catiónico	80 %	Alto
FLOC.2	Catiónico	50 %	Alto
FLOC.3	Catiónico	17 %	Alto
FLOC.4	Catiónico	65 %	Medio
FLOC.5	Catiónico	60 %	Medio
FLOC.6	Catiónico	20 %	Medio
FLOC.7	Catiónico	30 %	Bajo
FLOC.8	Aniónico	25 %	Bajo
FLOC.9	Aniónico	15 %	Medio

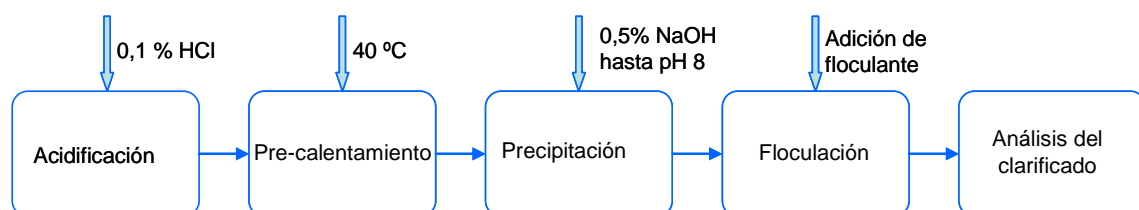


**Figura 4. Tamaño medio de cuerda frente al tiempo.**

En la figura se representa el tamaño medio de cuerda de las partículas frente al tiempo de adición de floculante sobre una muestra de agua alcalinizada de 500mL. La adición se efectúa a velocidad constante a 0,5ml de disolución de floculante de concentración 1mg/L, cada intervalo de 25 segundos, que corresponde a una adición de  $2,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ minuto}^{-1}$ .

Con el objetivo de analizar la influencia de la materia proteica, los ensayos se realizaron con disoluciones de 250mg/L de colágeno, en dos series con para las concentraciones iniciales de Cr (III) de 25 y 50 ml/L. Los floculantes seleccionados fueron añadidos según el esquema que se muestra en la figura 5.

La adición de floculante se ha realizado de manera secuencial, con las velocidades de adición antes citada, midiéndose en tiempo real los tamaños de cuerda de los agregados de partículas formados durante el ensayo de floculación.



**Figura 5. Esquema de experimentación para la obtención de la eficacia de los floculantes en la eliminación de Cr (III).**

Los ocho floculantes ensayados (tabla 2) son poliacrilamidas que difieren entre si en naturaleza de la carga, seis de ellos catiónicos de cargas alta media y baja y pesos moleculares alto medio y bajo, y dos aniónicos de 25% de carga y peso molecular bajo y



de 15% de carga y peso molecular medio, que cubren ampliamente las condiciones en las que puede tener lugar una floculación eficaz.

De los floculantes ensayados, en los únicos en los que se aprecia un aumento en el tamaño de los agregados con la adición son los designados como FLOC. 6, FLOC. 2 y FLOC. 8. Los tamaños de flóculo, expresados como tamaño de cuerda, se encuentran entre los 17 $\mu$ m (FLOC. 2) y los 50 $\mu$ m (FLOC. 6) y para el floculante aniónico de 25% de carga y peso molecular bajo dan un tamaño medio de flóculo del orden de los 25  $\mu$ m.

La complejidad del sistema hace difícil la interpretación de los resultados, la relación cromo/colágeno determina la mayor o menor concentración de complejos formada y de la tendencia agregarse en flóculos. Con una relación más alta de cromo a colágeno, los complejos son accesibles a polielectrolitos de pesos moleculares medios y cargas comparativamente bajas. A partir de estas consideraciones, solo cabe señalar que sistema es tan complejo que resulta aventurada cualquier interpretación mecanística.

Los resultados experimentales ponen de manifiesto la eficacia del floculante óptimo, FLOC.6, con unas concentraciones finales en Cromo que pasan de aproximadamente de 1 mg/L sin floculante a valores del orden de 0,2 mg/L cumpliendo ampliamente las especificaciones de vertido para el floculante óptimo seleccionado.

La figura 6 muestra los resultados obtenidos en el estudio de la eficacia de los tres floculantes seleccionados en la eliminación de Cr (III).

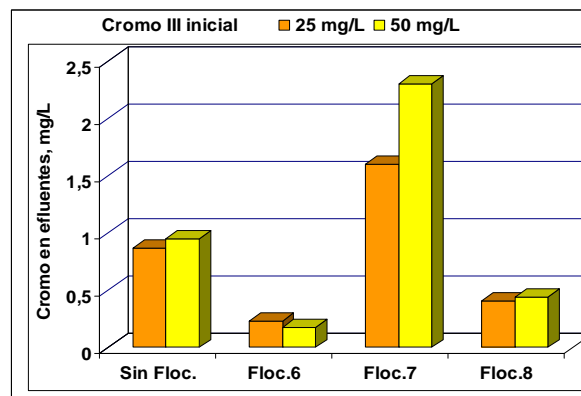


Figura 6. Cr (III) concentración en agua con una concentración de colágeno de 250 mg/L después de precipitación alcalina y floculación.

## CONCLUSIONES

La precipitación alcalina a pH controlado, seguida de una etapa de floculación con un polielectrolito adecuado constituye un método eficaz para la depuración de las aguas residuales del curtido mineral al cromo, con de alto contenido proteico.

La complejidad del sistema formado por los complejos de cromo-proteicos en dispersión coloidal hace difícil la predicción de los mecanismos de floculación, que en todo caso, requiere ensayos de floculación, para los que se revelado de gran utilidad, la técnica de floculación secuencial, con adición de porciones sucesivas de floculante y medida en tiempo real del tamaño de los flóculos formados

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.Zayed, A.M. and Terry, N., Chromium in environment: Factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, 249: 139-156, 2003.
- 2.Cabeza, L.F., Taylor, M.M., DiMaio, G.L., Brown, E.M., Marmer, W.N., Carrio, R., Celma, P.J., Cot, J., Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. *Waste Management* 18, 211–218, 1998.
- 3.Changdao Mua,\* , Wei Lina,b, Mingrang Zhanga, Qingshi Zhu. Towards zero discharge of chromium-containing leather waste through improved alkali hydrolysis. *Waste Management*, 23, 835–84, 2003.
- 4.Kumaraguru, S., Sastry, T.P., Rose, C., Hydrolysis of tannery fleshings using pancreatic enzymes: a biotechnological tool for solid waste management. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 93 (2), 32–39,1998.
- 5.Ashraf Chaudry, M., S. Ahmad and Malik, M.T., Supported liquid membrane technique applicability for removal of chromium from tannery wastes. *Waste Manag.*, 17: 211-218, 1998.
- 6.Hafez, A.I., El-Manharawy, M.S. and Khedr, M.A., RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilotscale study, part 2. *Desalination*, 14: 237-242, 2002.
- 7.Abass. Esmaeili, Alireza. Mesdaghi nia, and Reza. VazirinejadAm. *J. Applied Sci.*, 2 (10):1471-1473, 2005
- 8.Pechenyuk, S. L. and Matveenko, S. L., Changes in the acid-base properties of hydrogels of metal oxide hydroxides, *Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 49, No. 8, August, 2000*,1323
- 9.Blanco, A., Fuente, E., Negro, C. & Tijero, J., Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80, pp.734–740, 2002.
10. Blanco, A., Fuente, E., Negro, C. & Tijero, J., Focused beam reflectant measurement as a tool to measure flocculation. *Tappi Journal*, 1, pp.14–20, 2002.
11. Negro, C., Sánchez, L. M., Fuente, E., Blanco, A. & Tijero, J., Polyacrylamide induced flocculation of a cement suspensión. *Chemical Engineering Science*, 61, pp 2522 – 2532, 2006