

**PRECIPITACIÓN DE CROMO Y REUTILIZACIÓN DEL AGUA DE
VERTIMIENTOS DE CURTIEMBRES DE SAN BENITO (BOGOTÁ)**

DANIEL ESTEBAN PINILLA ARBELÁEZ

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS
BOGOTÁ**

2014

**PRECIPITACIÓN DE CROMO Y REUTILIZACIÓN DEL AGUA DE
VERTIMIENTOS DE CURTIEMBRES DE SAN BENITO (BOGOTÁ)**

Elaborado por:

DANIEL ESTEBAN PINILLA ARBELÁEZ

Proyecto de grado - Pregrado

Modalidad: Auxiliar de Investigación

Dirigido por:

Ing. Nidia Elena Ortiz Penagos

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS**

BOGOTÁ
2014
TABLA DE CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	7
INTRODUCCION	8
OBJETIVOS.....	11
OBJETIVO GENERAL	11
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
1. MARCO DE REFERENCIA.....	12
1.1 MARCO CONTEXTUAL	12
1.2 MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL	153
1.3 MARCO INSTITUCIONAL Y LEGAL	20
2. METODOLOGÍA.....	21
2.1 Determinación de los parámetros fisicoquímicos de las aguas residuales del proceso de curtido	¡Error! Marcador no definido.
2.2 Precipitación de cromo de las aguas residuales del proceso de curtido, variando la concentración de hidróxido de sodio..	¡Error! Marcador no definido.
2.3 Tratamiento del agua residual después de precipitar el cromo.....	¡Error! Marcador no definido.
2.4 Tecnificación del proceso de sedimentación	¡Error! Marcador no definido.
2.5 Participación en la elaboración de una cartilla y de un video, como material de divulgación para socializar en el sector de las curtiembres esta tecnología más limpia.	¡Error! Marcador no definido.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	29
3.1 Determinación de los parámetros iniciales fisicoquímicos de las aguas residuales del proceso de curtido	¡Error! Marcador no definido.
3.2 Precipitación de cromo de las aguas residuales del proceso de curtido, variando la concentración de hidróxido de sodio	¡Error! Marcador no definido.
3.3 Tratamiento del agua residual después de precipitar el cromo	¡Error! Marcador no definido.
3.4 Tecnificación del proceso de sedimentación .	¡Error! Marcador no definido.
3.5 Participación en la elaboración de una cartilla y de un video, como material de divulgación para socializar en el sector de las curtiembres esta tecnología más limpia.	¡Error! Marcador no definido.
4. CONCLUSIONES.....	29
5. RECOMENDACIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	¡Error! Marcador no definido.
ANEXOS	
ANEXO 1. SM 5210 B PRUEBA ROB – 5 DIAS (DEMANDA BIOLOGICA DE OXIGENO)	
ANEXO 2. SM 3500 D CROMO TOTAL METODO COLORIMETRICO	
ANEXO 3. CURBA DE CALIBRACION DE DQO	
ANEXO 4. SM 4500 B DETERMINACION DE CLORO RESIDUAL METODO YOMETRICO 1	
ANEXO 5. SM 5220 D DETERMINACION DE DQO REFLUJO CERRADO METODO COLORIMETRICO	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Solubilidad de precipitantes alcalinos del cromo.¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 2. Matriz Determinación de parámetros físico-químicos iniciales del agua residual del proceso de curtido	19
Tabla 3. Matriz Concentración de cromo (mg/L) en el agua residual, después de la precipitación con hidróxido de sodio	21
Tabla 4. Matriz Porcentaje en volumen de hidróxido de cromo precipitado	21
Tabla 5. Matriz Parámetros Fisicoquímicos del agua residual de curtido, descontaminada de cromo o sobrenadante y del agua tratada mediante proceso convencional	22
Tabla 6. Determinación de parámetros físico-químicos iniciales del agua residual del proceso de curtido.....	24
Tabla 7. Concentración de cromo (mg/L) en el agua residual, después de la precipitación con hidróxido de sodio	25
Tabla 8. Porcentaje en volumen de hidróxido de cromo húmedo precipitado.....	25
Tabla 9. Parámetros Fisicoquímicos del agua residual de curtido, descontaminada de cromo o sobrenadante y del agua tratada mediante proceso convencional.	27
Tabla 10. Datos técnicos de decantadores centrífugos continuos	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Solubilidad de hidróxidos metálicos en función del pH.....	15
Figura 2. Compuestos predominantes de cromo en solución acuosa según pH..	16
Figura 3. Proceso experimental, con las tres diferentes concentraciones (4M, 5M y sin disolver)	22
Figura 4. Porcentaje en volumen de hidróxido de cromo precipitado.....	30
Figura 5. Dimensiones de un decantador centrífugo continuo utilizado para separación de sólidos en tratamientos de aguas residuales.....	34
Figura 6. Partes de un decantador centrífugo continuo.....	35

RESUMEN

El cromo trivalente Cr^{+3} es utilizado en el proceso de curtido de pieles para evitar que la piel se descomponga por acción de los microorganismos. Las industrias curtidoras del sector de San Benito en Bogotá descargan aproximadamente 200 kg de cromo Cr^{+3} al río Tunjuelito diariamente [1].

El presente trabajo fue realizado como parte del desarrollo del proyecto de investigación "Recuperación y reutilización de cromo de las aguas residuales del proceso de curtido en curtiembres de San Benito (Bogotá)", en el marco del convenio FODEIN - USTA.

Se precipitó el cromo Cr^{+3} de las aguas residuales del proceso de curtido de una curtiembre en San Benito (Bogotá), con hidróxido de sodio o soda cáustica grado industrial (98% de pureza) que se utilizó para producir la precipitación del cromo como hidróxido. Se realizó a nivel laboratorio un diseño experimental univariable para evaluar el efecto de la concentración de hidróxido de sodio 4mol/L (M), 5mol/L y sólido sin disolver del 98% de pureza, como variable independiente, sobre las variables dependientes concentración final de cromo Cr^{+3} en el agua residual y porcentaje en volumen de hidróxido de cromo Cr^{+3} húmedo obtenido. La implementación de esta tecnología minimiza contaminación de aguas con cromo y disminuye costos de producción por recuperación del cromo y del agua.

Se redujo el contenido de cromo del agua residual del proceso de curtido desde una concentración promedio de 2.465 mg/L hasta niveles inferiores a 1,0 mg/L (límite permisible según Resolución 1074 de 1997 para el Distrito capital), utilizando hidróxido de sodio 4 M, permitiendo reutilización del agua para el proceso de lavado de las pieles saladas que ingresan a la planta de producción de cuero.

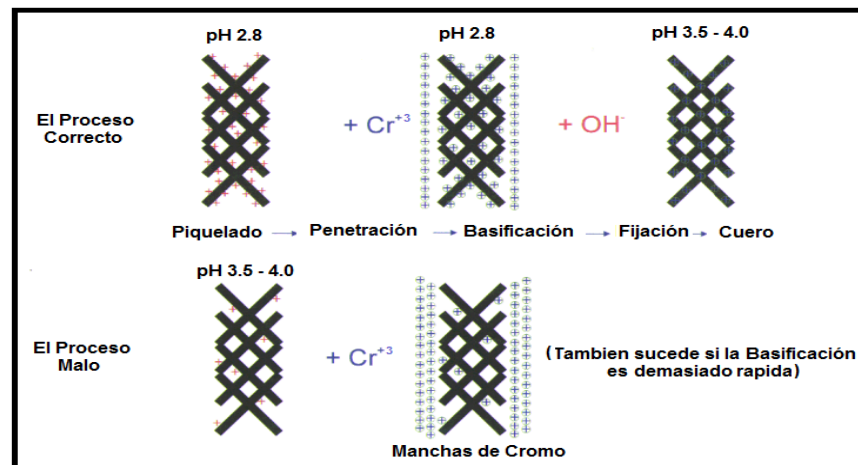
INTRODUCCION

Uno de los sectores que produce mayor contaminación por vertimientos es el de las industrias de curtiembres. En el sector de San Benito (Bogotá) la mayoría de industrias presentan bajo nivel de tecnificación y menor aún de implementación de tecnologías más limpias, careciendo muchas de éstas, de plantas básicas de tratamiento de aguas residuales. Aunque sus efluentes son vertidos a la red de alcantarillado público, se unen en un trayecto menor de 3 km a las aguas del río Tunjuelito que fluyen por el límite occidental del sector, alimentando a su vez al río Bogotá, uno de los principales afluentes del Río Magdalena [2].

El cromo es utilizado en los procesos de curtido para evitar la descomposición de la piel por acción de los microorganismos, reaccionando con el colágeno de la piel por una interacción que envuelve el grupo hidrogenión (H^+) del colágeno protonado y el grupo hidroxilo (OH^-) de la sal básica de cromo, combinándose con grupos funcionales del colágeno que pertenezcan por lo menos a dos de las tres cadenas peptídicas que constituyen a éste. Estos enlaces transversales entre las cadenas peptídicas dan lugar a una reticulación de la estructura en la que se han roto los puentes de hidrógeno desplazando las moléculas de agua, que lo hace resistente al ataque bacteriano y reduce su capacidad de hinchamiento y encogimiento por poseer una estructura fija [1]. En la Figura 1 se puede observar que el proceso de piquelado es fundamental, ya que es el encargado de ajustar el pH ácido de la piel con el fin de que abrir los poros de ésta, con el fin de que el cromo Cr^{+3} penetre en ella. El pH del proceso es muy importante ya que si no se mantiene un pH ácido antes de llegar al curtido se verá afectada la piel dejando manchas muy notorias y en el proceso de terminado la piel quedara rígida, la dosificación de cromo será la encargada de cubrir todo el colágeno de la piel para que ésta de alguna manera pueda quedar con las características requeridas que son, buena estabilidad química, alta resistencia a la tensión, ligera, versátil, buena

permeabilidad, repelente al agua para que no se pudra y con la capacidad para fijar los demás productos del terminado.

FIGURA 1. Reacción del cromo con el colágeno de la piel



Fuente: [18]

La concentración máxima permisible de cromo en vertimientos industriales es de 1 mg/L [3] [4]. La mayoría de las industrias curtidoras del sector de San Benito no cuentan con suficiente tratamiento de sus aguas residuales que son vertidas con concentraciones de cromo trivalente entre 2.000 y 8.000 mg/L (rango determinado por pre-experimentación realizada en el trabajo global del que éste realizó sólo la parte que en este trabajo se presenta) [1], contaminando las aguas y afectando la vida acuática del río Tunjuelito [1].

En el presente trabajo se ensayaron tres concentraciones de hidróxido de sodio (4M, 5M y sin disolver) de grado industrial y a nivel laboratorio, con cada una de las concentraciones se ajusta el PH a 9, ya que es el requerido para la precipitación del agua residual del curtido; las concentraciones de hidróxido de sodio tienen tres repeticiones para obtener un total de 9 ensayos y se promedian

para determinar cuál de las concentraciones es la que compacta más el volumen de cromo Cr^{+3} en la sedimentación del agua residual del curtido, todo lo anterior se hace para precipitar el cromo Cr^{+3} de los vertimientos de una industria curtidora del sector de San Benito, para ser posteriormente reutilizado en el mismo proceso. La reutilización del cromo Cr^{+3} no se incluye en este trabajo por corresponder a otra parte del Proyecto total. Se evaluó si las diferentes concentraciones de soda cáustica inciden en la concentración final de cromo en el agua y en el volumen de precipitado obtenido, que busca obtenerse con la mayor compactación, debido a que en su posterior reutilización reemplazará al cromo Cr^{+3} comercial que se utiliza en forma pulverizada para curtir, adicionado al agua de un proceso anterior, denominado piquelado, que consiste en dar suavidad a la piel y el pH ácido de 3.3 a 3.5 requerido para su posterior curtido. Si el precipitado de cromo obtenido es muy voluminoso, podría quedar muy diluido al adicionarlo al agua del piquelado y no obtenerse el cuero con la calidad requerida que se determina en la prueba de encogimiento, presentando insuficiente reacción con el cromo en el proceso de curtido.

El agua residual, después de la precipitación del cromo con soda cáustica, se le realiza tratamiento primario, fue tratada con policloruro de aluminio como floculante para que de esta manera se formen los flóculos en el agua, se deja sedimentar 1 hora, se retira el agua sobrenadante y se filtra el agua. Posteriormente se adiciona hipoclorito de sodio, su función principal es oxidar la materia orgánica y los microorganismos para su reutilización. La implementación de esta tecnología más limpia en los procesos de curtido, representaría un menor impacto ambiental y una disminución en los costos de producción por reutilización del cromo y del agua [1] [2].

En el presente proyecto el concepto de tecnologías más limpias es importante, en donde se pretende estudiar mecanismos para disminuir el consumo del recurso agua, por su posible reutilización al reducir su concentración de cromo. En el programa de Naciones Unidas el concepto de tecnologías limpias se refiere a “la aplicación continua de una estrategia amigable con el medio natural que sea preventiva integrada y aplicada a procesos, productos, y servicios para mejorar la ecoeficiencia y reducir los riesgos para los humanos y el medio natural”.

Lo que se busca este proyecto con la cartilla y el video es poder dar a conocer a los curtidores de San Benito (Bogotá) que el proceso del curtido se puede llevar en un margen del desarrollo sostenible, en donde el curtidor sepa la importancia de la tecnología más limpia y que pueda ser implementada en la industria del curtido, dando así un paso más para la evolución y el desarrollo de Colombia en un marco de sostenibilidad que implica producción industrial conservando los recursos para estas y las futuras generaciones.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el porcentaje de remoción de cromo de las aguas residuales del proceso de curtido en las curtiembres de San Benito, (Bogotá), por precipitación con hidróxido de sodio, y la posibilidad de reúso del agua.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los parámetros fisicoquímicos iniciales de calidad del agua residual del proceso de curtido, con base en los métodos normalizados para el análisis de aguas: cromo total, pH, DQO y DBO₅ E

- Evaluar el efecto de la concentración de hidróxido de sodio (4M, 5M y sin disolver) para ajustar pH constante de 9, sobre la concentración de cromo en el agua residual y el porcentaje en volumen de hidróxido de cromo húmedo obtenido, después de la precipitación de cromo de las aguas residuales del proceso de curtido, buscando obtener la mayor compactación del precipitado.
- Determinar los parámetros fisicoquímicos del agua residual descontaminada de cromo y tratada con policloruro de aluminio como floculante e hipoclorito de sodio, para evaluar con base en su calidad si es apta para su reutilización en el lavado de las pieles saladas que llegan a la planta, donde la calidad del agua requerida no es tan exigente debido a la elevada materia orgánica de las piles que ingresan a la empresa
- Sugerir un sistema con más tecnificación respecto a la sedimentación, que requiere de 24 horas para separar el precipitado del agua con compactación de éste en un tiempo relativamente corto, considerando la posibilidad de sugerir a nivel industrial el uso de un decantador centrífugo continuo que separe el agua y el preicipitado de hidróxido de cromo de manera continua.
- Participar en la elaboración de una cartilla y de un video, como materiales de divulgación de esta tecnología más limpia en el sector de las curtiembres.

1. MARCO DE REFERENCIA

1.1 MARCO CONTEXTUAL

A continuación, se describen brevemente las condiciones ambientales y tecnológicas en las industrias de curtiembres del sector de San Benito y algunos trabajos realizados respecto a tratamientos de aguas residuales de curtiembres contaminadas con cromo.

La contaminación con cromo es una de las más relevantes en el proceso de curtido, donde el colágeno de las pieles reacciona con parte del cromo adicionado, siendo constituyentes de las aguas residuales del proceso, el exceso de cromo que se usa para asegurar que el cuero no presentará encogimiento. Las pocas plantas de tratamiento que se encuentran en el sector de San Benito, utilizan floculantes como alumbre $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y policloruro de aluminio $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, que no alcanzan a retirar el cromo por su elevada solubilidad al pH ácido de los baños de curtido, que se encuentran entre 3,3 y 3,5 [1].

Los siguientes artículos han sido publicados, en los que se han evaluado métodos alternativos a la precipitación alcalina del cromo contenido en vertimientos de curtiembres:

Sotomayor [5] utilizó las plantas acuáticas *Phragmites* y *Scirpus*, presentes en la ribera del río Chili del sector de Arequipa en Perú, que recibe los vertimientos de curtiembres, para el tratamiento de los mismos. El mecanismo de acción de las plantas acuáticas es a través de formaciones de complejos entre el metal pesado (cromo Cr^{+3}) y los aminoácidos esenciales como Treonina, Valina, Metionina, Isoleucina, Fenilalanina, Histidina, Lisina, Arginina, Triptofano y Cistina presentes dentro de la célula, previa absorción de estos metales a través de las raíces. Otro posible mecanismo sugiere que los microorganismos presentes en las raíces producen sólidos que en agua ionizan con formación de cationes que actúan como agentes floculantes y posteriormente se produce la sedimentación por gravedad. Encontró que puede retenerse la totalidad del cromo de los vertimientos de curtiembres.

Kanagaraj, Chandra y Mandeal [6] evaluaron un floculante biológico para descontaminar de cromo las aguas residuales de curtiembres. Estos autores utilizaron extracto de acacia ajustando diferentes valores de pH (7, 8 y 9) al agua;

dejaron sedimentar durante 6 horas y el precipitado recuperado fue regenerado y reutilizado para curtir.

En el estudio realizado por Mehmet [7], se oxidó el cromo III a cromo VI para utilizarlo posteriormente en otros procesos que requieren cromatos. Los agentes oxidantes evaluados fueron aire, oxígeno y peróxido de sodio, encontrando que la eficiencia más elevada de la oxidación, de 99,45%, se obtiene con peróxido de sodio.

Fabbricino, Naviglio Tortora y d'Antonio [8] estudiaron la eficiencia de las cáscaras de camarón como material adsorbente para la retención de cromo de vertimientos de curtiembres, encontrando una eficiencia mayor al 90% en la remoción de éste. En cuanto a la diferencia de volúmenes obtenidos por utilización de diversas concentraciones en un material que se separa en dos fases. García y Ardila evaluaron la variación del volumen celular bajo diferentes concentraciones de solución salina. Muestras de 20 mL de sangre fueron tomadas de personas, para luego ser anticoaguladas con heparina. Se mezclaron muestras de 1 mL de sangre con 1 mL de soluciones de sal, NaCl, de diferentes concentraciones, desde 0,9% hasta 11,7%. Las mezclas se centrifugaron por 10 minutos a 10.000 rpm. Se midió el volumen globular que corresponde al precipitado y el volumen total de cada muestra. Se obtuvo un importante incremento en el volumen globular para las mayores concentraciones, desde 7,02% hasta la concentración 11,7% de sal, más allá de los efectos osmóticos. Además la curva de concentración volumétrica de los glóbulos precipitados se torna plana para las mezclas con solución salina cada vez mayores, a partir de 5% a 6% de ésta. Por consiguiente, concluyen que no es conveniente utilizar soluciones salinas mayores al rango de concentración 5-6%, si el fin es disminuir el volumen intracelular o rescatar líquido del espacio intracelular [19].

El presente trabajo utilizó como agente precipitante el hidróxido de sodio en escamas grado industrial del 98% de pureza, adquirida por el proveedor Guangzhou Tianyie Chemical Co. Ltd. para separar el cromo trivalente Cr^{+3} en forma de hidróxido. La precipitación alcalina presenta algunas ventajas como la facilidad relativa de control del pH, operación sencilla para implementación industrial, no requiere regeneración de materiales de adsorción, el único metal que precipita con la soda cáustica a partir del agua residual del proceso de curtido es el cromo, porque no hay presentes otros metales que formen hidróxidos insolubles en estos vertimientos y el costo de precipitante es relativamente bajo.

Los agentes precipitantes tales como Oxido de Magnesio (MgO), la cal (CaO), el bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y la soda caustica o hidróxido de sodio (NaOH) [19] [20] [21]. Son usualmente utilizados y ensayados para determinar la manera más adecuada de tratar las aguas residuales. Los óxidos de magnesio y de calcio no serían adecuados ya que contaminarían con magnesio y calcio las aguas residuales provocando elevada dureza, el óxido de magnesio es de los productos químicos con mayor costo en el mercado, la cal industria presenta baja pureza; el bicarbonato de sodio ofrece una baja eficiencia como agente precipitante por lo que forma dióxido de carbono (CO_2) y que al entrar en contacto con el agua produce ácido carbónico (H_2CO_3) obteniendo como resultado una disminución de iones hidroxilo (OH^-) para obtener una precipitación del cromo como hidroxilo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) [1].

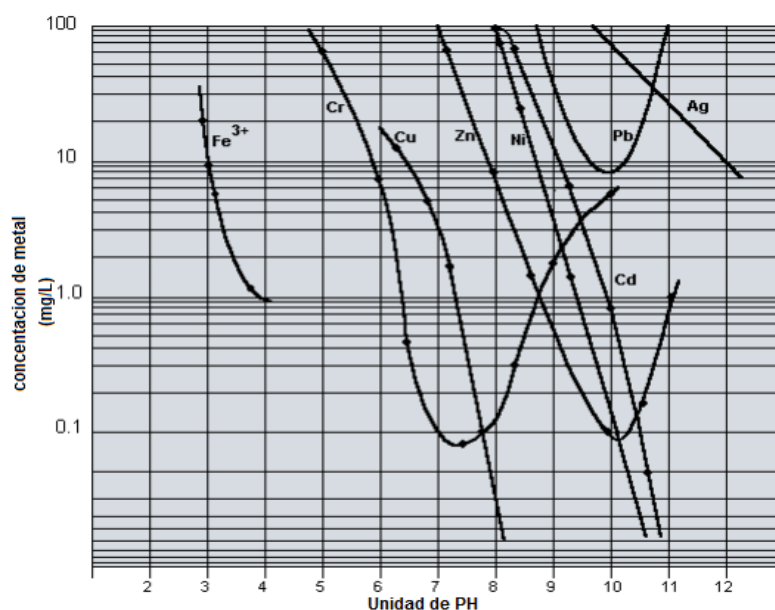
1.2 MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL

- **Solubilidad del cromo**

El cromo Cr^{+3} es anfótero, lo que significa que es soluble tanto en soluciones ácidas como básicas. Alcanza la solubilidad teórica mínima de 0,08 mg/L a pH 7,5, como puede observarse en el gráfico de la Figura 1. A valores de pH menores de

que 6 y mayores de que 8, el cromo Cr^{+3} es muy soluble formando iones simples como Cr^{+3} o iones complejos como $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.

Figura 1. Solubilidad de hidróxidos metálicos en agua en función del pH.

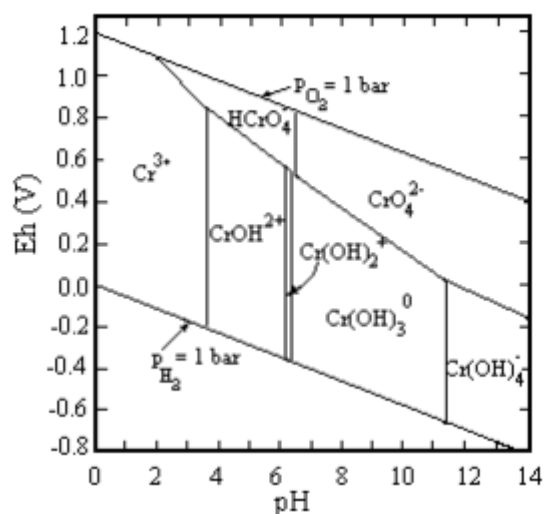


Fuente: Ver [9]

Los resultados del estudio de la hidrólisis del cromo con el aumento del pH indican que las especies más importantes son Cr^{+3} , CrOH^{+2} , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. En el diagrama potencial rédox en función del pH, Eh-pH, para las especies del cromo en solución acuosa de la Figura 2. Se observa que la forma predominante del cromo trivalente a un pH menor que 3 es 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. Los sulfuros y los carbonatos del cromo son inestables a valores de pH entre 7 y 11. Todo esto indica que los reactivos precipitantes más factibles para la remoción del cromo trivalente son los hidróxidos de sodio y calcio, pero para la precipitación también pueden ser utilizados otros agentes alcalinos, como por ejemplo los

carbonatos. Los hidróxidos que han encontrado mayor aplicación en la práctica son los de sodio NaOH y calcio Ca(OH)_2 respectivamente.

Figura 2. Compuestos predominantes del cromo en solución acuosa según el Eh - pH



Fuente: Ver [10]

Precipitantes alcalinos del cromo

Los reactivos básicos más utilizados para formar hidróxido con el cromo son los hidróxidos de sodio, calcio y magnesio.

En la Tabla 1 se pueden comparar las solubilidades de estos tres compuestos.

Tabla 1. Solubilidad de precipitantes alcalinos del cromo

Compuesto	Fórmula química	Solubilidad (g/100 mL agua) a 25 °C
Hidróxido de sodio	NaOH	112
Hidróxido de calcio	Ca(OH)_2	0,120

Hidróxido de magnesio	Mg(OH)_2	0,0012
-----------------------	-------------------	--------

Fuente: Ver [11]

Se observa que la soda cáustica tiene una solubilidad muy elevada, comparada con las de los hidróxidos de calcio y de magnesio. Además el hidróxido de magnesio es de menor accesibilidad comercial y por lo mismo, tiene mayor costo. Por otra parte, se busca obtener el hidróxido de cromo libre de la presencia de otros hidróxidos precipitados, lo que no podría lograrse al utilizar los de calcio con una solubilidad de 0,120 g/mL y magnesio con una solubilidad de 0,0012 g/mL teniendo así una baja solubilidad en agua. Esto podría incidir en la calidad del cuero curtido, obtenido mediante la posterior reutilización del cromo precipitado que quedaría contaminado con los hidróxidos de calcio y magnesio. Por estos motivos se considera que el más conveniente de estos tres agentes precipitantes, es el hidróxido de sodio.

- **Potencial Químico**

Es el cambio de energía de una sustancia debido al aumento del número de partículas de una especie. Por consiguiente, está asociado a la composición química de una solución o mezcla. Puede compararse con el flujo de energía en forma de calor, donde el motor para el flujo de energía es la diferencia de temperatura, en el caso del potencial químico, el motor para el flujo de un componente es la diferencia en la composición de la materia respecto a dicho componente, teniendo incidencia en la reactividad, si hay posibilidades de ésta, entre las especies que se encuentren [12].

El potencial químico es la tendencia de un componente a escapar de una determinada fase, de tal manera que si el potencial químico es alto, el componente tenderá a salir más rápidamente de la fase en que se encuentra; si por el contrario, es bajo, tenderá a permanecer en ésta fase [12].

En un sistema cerrado en equilibrio termodinámico, el potencial químico de cualquier sustancia dada es el mismo en todas las fases en las que la sustancia está presente.

La materia tiende de estados de mayor energía hacia estados de mayor laxitud o inactividad. Por consiguiente, cuando es mayor la concentración de un componente, al ingresar inicialmente a una solución o a un solvente, dicho componente tiende a quedar distribuido en todo el volumen de la solución si es soluble o reacciona con ésta [12] [13].

La ecuación del cambio en la energía libre de Gibbs, utilizada en termodinámica, cuando hay diferencias en la composición de los materiales o sustancias es:

$$dG = dH - SdT - TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

donde:

G: energía libre de Gibbs en kJ

H: entalpía en kJ

S: entropía en kJ/(kg*°K)

T: temperatura en °K

μ_A : potencial químico del componente A en kJ/mol

μ_B : potencial químico del componente B en KJ/mol

n_A : Número de moles del componente A

n_B : Número de moles del componente B

A partir de esta ecuación se puede estudiar la espontaneidad del flujo de componentes desde zonas o fases de mayor concentración o sea, de mayor potencial químico, hacia las de menor concentración.

1.3 MARCO INSTITUCIONAL Y LEGAL

El Decreto 1594 de 1984 [3] para el territorio nacional, en materia de vertimientos, fija el límite permisible para cromo total en 1 mg/L. Las resoluciones 1074 de 1997 para el Distrito Capital [4] y 3956 de 2009 para la Cuenca del río Bogotá [14] también han fijado el mismo límite permisible de cromo total para vertimientos a la red de alcantarillado público, que aplica para el sector de San Benito, donde sus aguas residuales no son vertidas directamente al río; sin embargo, en un corto tramo, menor de 3 km, alcanzan el cauce del río Tunjuelito.

La Secretaría Distrital de Ambiente, SDA, es el ente más directo que debe velar por el cumplimiento de la normatividad vigente en materia de vertimientos en el Distrito Capital. Sin embargo, se observa en el sector de San Benito que a pesar de los cierres de algunas curtiembres, que se imponen por falta de licencia, el cumplimiento de la normatividad y la conciencia ambiental son muy bajas. Comparando con las curtiembres La María en el departamento del Quindío, donde se aprecia mayor tecnificación, no sólo en los procesos productivos del cuero, sino en materia ambiental; allí cuentan con una planta de tratamiento común para las 19 curtiembres asociadas del sector. Según los curtidores, las diferencias se deben principalmente a las más efectivas presiones ejercidas por la CAR del Quindío, en las curtiembres La María, que son un sector industrial representativo de la región, mientras que en Bogotá es mayor el desarrollo industrial y la misma entidad encargada, que es la SDA, debe atender a muchos gremios e industrias conformados por pequeñas y medianas empresas, que son las más contaminantes.

2. METODOLOGÍA

La experimentación se realizó a nivel laboratorio y el mejor ensayo se replicó en una planta piloto en la curtiembre Pieles del Sur, ubicada en el sector de San Benito (Bogotá).

El trabajo constó de las siguientes etapas:

Por ser este un trabajo en modalidad de auxiliar de investigación, que hace parte de un proyecto de investigación más extenso, publicado por Ortiz en el artículo “Recuperación y reutilización de cromo de las aguas residuales de curtiembres de San Benito (Bogotá)” [1] y como la parte pre-experimental del trabajo publicado por Ortiz [2], se presenta a continuación el trabajo realizado por el autor del presente trabajo, correspondiente al segmento del trabajo de investigación desarrollado con Ortiz. El trabajo completo publicado por Ortiz [1] [2] presentó los ensayos y análisis promedio tanto de los resultados del autor del presente trabajo realizados en los laboratorios de la Universidad Santo Tomás como los resultados reportados por laboratorios acreditados por el IDEAM (Química y Cian), por consiguiente los valores numéricos del presente trabajo y los presentados por Ortiz [1] [2] no son idénticos.

2.1 Determinación de los parámetros fisicoquímicos de las aguas residuales del proceso de curtido

Se determinó la concentración de cromo Cr^{+3} , demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) y pH.

El análisis de cromo se realizó por colorimetría, en el laboratorio de Química de la Universidad Santo Tomás, con potenciómetro Hach. En el laboratorio también se

determinó pH con potenciómetro Hanna, DQO mediante reflujo abierto (5220 B, SM[15]) y DBO₅ por el método de incubación y electrodo de membrana (5210 B, SM [15]). Se realizó un muestreo simple semanal, porque el curtido es un proceso por lotes, no continuo, para los análisis de cada muestra de agua; en total se tomaron 3 muestras de agua residual de cromo Cr⁺³ de la curtiembre Piel del Sur y los análisis se realizaron en la Universidad Santo Tomás.

La matriz experimental se muestra a continuación:

Tabla 2. Matriz Determinación de parámetros fisicoquímicos iniciales del agua residual del proceso de curtido.

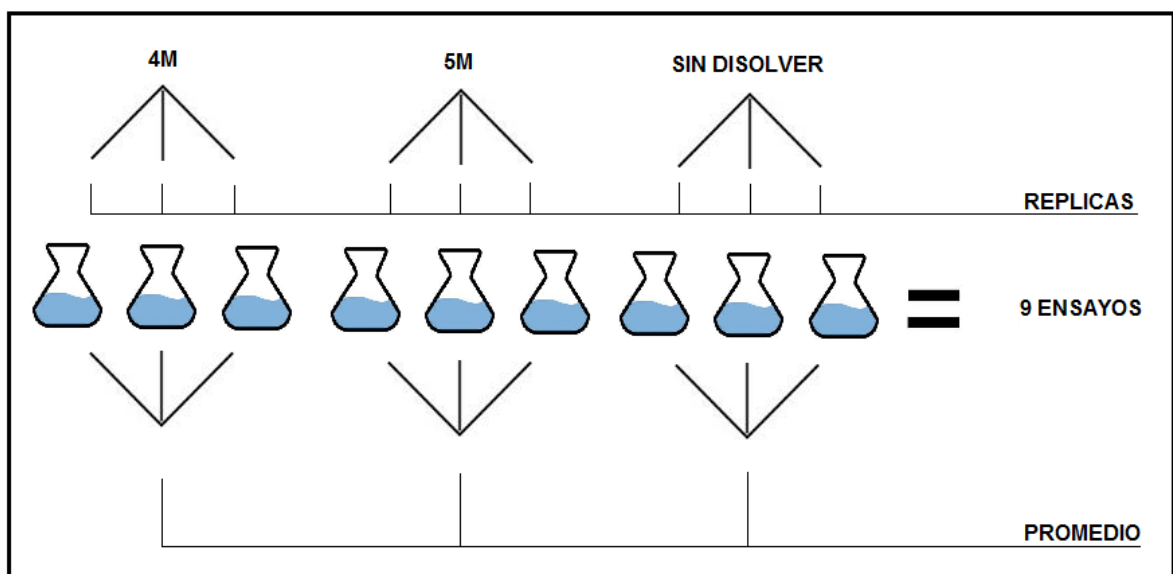
PARÁMETRO	MÉTODO [15]	RÉPLICAS			PROMEDIO	LÍMITE PERMISIBLE (Resolución 1074 de 1997) [4]
Cromo total (mg/L)	3500 D (Espectrofotometría)	x	x	X	x	1
DQO (mg/L)	5220 B (Reflujo abierto)	x	x	X	x	2.000
DBO ₅ (mg/L)	5210 B (Incubación y electrodo de membrana)	x	x	X	x	1.000
pH	Potenciometría	x	x	X	x	5 - 9

2.2 Precipitación de cromo de las aguas residuales del proceso de curtido, variando la concentración de hidróxido de sodio

Se ensayó a nivel laboratorio el proceso de recuperación de cromo con hidróxido de sodio como agente precipitante, de las aguas residuales del proceso de curtido de la industria curtidora Piel del Sur. Se realizó un diseño experimental

univariable para evaluar el efecto de la variable independiente concentración de hidróxido de sodio (4 M, 5 M y soda sin disolver) para obtener pH inicial de 9, sobre las variables dependientes concentración final de cromo en el agua residual y porcentaje en volumen de hidróxido de cromo precipitado.

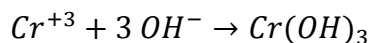
Figura 3. Proceso experimental, con las tres diferentes concentraciones (4M, 5M y sin disolver)



Fuente: Autor

De acuerdo a la figura 3 se puede visualizar que cada concentración (4M, 5M y sin disolver) tiene una repetición de tres ensayos (Total 9 ensayos), con el fin de determinar cuál de las tres concentraciones anteriormente mencionadas, de acuerdo al promedio, es la que compacta más el volumen de cromo en la sedimentación, para el proceso de recuperación de cromo Cr^{+3} del agua residual del curtido.

La reacción química entre el Cr^{+3} del agua residual y de los iones hidroxilo aportados por la soda cáustica es la siguiente:



Para preparar 100 mL de solución de hidróxido de sodio 4M, se calculó la masa de soda cáustica del 98% de pureza, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$100 \text{ mL} * \frac{4 \text{ moles}}{1000 \text{ mL}} * \frac{40 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{100}{98} = 16.3 \text{ g}$$

Para preparar 100 mL de solución de hidróxido de sodio 5M, se calculó la masa de soda cáustica del 98% de pureza, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$100 \text{ mL} * \frac{5 \text{ moles}}{1000 \text{ mL}} * \frac{40 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{100}{98} = 20.4 \text{ g}$$

El pH se ajustó a 9 para todos los ensayos, debido a que a partir de pre-experimentación se encontró que a pH inicial menor de 9 se obtiene pH final, después de precipitar el cromo, menor a 7, lo que indica que al obtenerse pH ácido, habrá déficit de hidróxido de sodio para precipitar todo el cromo. Los niveles de pH mayores a 10 no son adecuados, porque el cromo forma iones complejos muy solubles en agua, impidiendo su precipitación como hidróxido. El tiempo de precipitación para todos los ensayos fue de 24 horas.

Las matrices experimentales se muestran a continuación:

Tabla 3. Matriz Concentración de cromo (mg/L) en el agua residual, después de la precipitación con hidróxido de sodio

Concentración de hidróxido de sodio (mg/L)			
REPLICAS	4 M	5 M	Sin Disolver
1	x	x	x

2	x	x	x
3	x	x	x
PROMEDIO	x	x	x

Una vez precipitada y sedimentada el agua residual del curtido, con las tres diferentes concentraciones (4M, 5M y sin disolver) se podrá determinar cuál de ellas contiene más volumen de cromo Cr^{+3} sedimentado.

Tabla 4. Matriz Porcentaje en volumen de hidróxido de cromo húmedo precipitado con respecto al volumen total (agua sobrenadante y precipitado)

Porcentaje en volumen de hidróxido de cromo precipitado			
REPLICAS	4 M	5 M	Sin Disolver
1	x	x	x
2	x	x	x
3	x	x	x
PROMEDIO	x	x	x

2.3 Tratamiento del agua residual después de precipitar el cromo

Al agua sobrenadante obtenida después de 24 horas de sedimentación se le determinaron nuevamente los mismos parámetros fisicoquímicos de calidad, determinados al agua residual del proceso de curtido en los laboratorios de la Universidad Santo Tomás, con el fin de evaluar el contenido final de cromo Cr^{+3} en el agua y las posibilidades para su reutilización; por diferencia se calculó el cromo Cr^{+3} obtenido en la “torta” de sedimentación.

Esta agua residual con bajos niveles de ~~descontaminada~~ de cromo Cr^{+3} , fue sometida a un tratamiento convencional con floculantes (alumbre y policloruro de aluminio) mediante prueba de jarras, y con hipoclorito de sodio para oxidar materia orgánica que está presente en el agua residual por los desprendimientos que la piel hace mediante el proceso de curtición en el Bombo, y eliminar microorganismos del agua después de la precipitación del cromo, para evaluar su calidad y la posibilidad de su reutilización industrial. Para la prueba de jarras, el agua se colocó en agitación a 100 rpm durante un minuto y posteriormente se redujo la agitación a 10 rpm durante 10 minutos para que las partículas a la mayor velocidad de agitación ensayada reaccionen con el floculante y a la menor velocidad puedan formar los flóculos para su posterior sedimentación. Después de sedimentar en reposo durante 20 minutos, se filtró y al agua filtrada se le determinó la turbiedad para cada ensayo

La Tabla 5 muestra los resultados de los parámetros fisicoquímicos del agua residual de curtido, en la siguiente columna se pueden comparar con los parámetros fisicoquímicos del agua residual de curtido después de precipitar el cromo y en la siguiente columna los del agua después de precipitar el cromo y de ser tratada con floculante y con hipoclorito de sodio.

Tabla 5. Matriz Parámetros Fisicoquímicos del agua residual de curtido, tratada con soda de cromo Cr^{+3} o agua sobrenadante y del agua tratada mediante proceso convencional

PARÁMETRO FISICOQUÍMICO	AGUA RESIDUAL DE CURTIDO	AGUA RESIDUAL TRATADA CON SODA Y SIN TRATAMIENTO ADICIONAL	AGUA RESIDUAL TRATADA CON SODA Y CON TRATAMIENTO ADICIONAL	LIMITE PERMISIBLE Decreto 1594 de 1984, Resolucion 1074 de 1997 [3] [4]
Cromo Total (mg/L)	X	X	x	1
DQO: Demanda Química de Oxígeno (mg/L O_2)	X	X	x	2.000
DBO ₅ : Demanda Bioquímica de Oxígeno disuelto (mg/L O_2)	x	X	x	1.000
pH	X	X	x	5 - 9
Turbiedad (UNT)*	X	X	x	50

- UNT: unidades nefelométricas de turbidez, se determinan haciendo pasar un rayo de luz a través de la muestra, se mide la luz reflejada por las partículas en un ángulo de 90° con respecto al rayo incidente. Las lecturas se dan en UNT (Unidades Nefelométricas de Turbidez)

2.4 Tecnificación del proceso de sedimentación.

Para reducir el tiempo de sedimentación de 24 horas, se buscó a nivel industrial la maquinaria requerida, en este caso un decantador centrífugo de flujo continuo que su función principal es generar la fuerza centrífuga que produce la separación de los sólidos sobre la pared del rotor, y será el encargado de reducir el tiempo de sedimentación a una operación continua, en donde el flujo del agua residual precipitada entrara al decantador centrífugo, separando el precipitado de hidróxido de cromo del agua anteriormente nombrada como agua sobrenadante. Se calculó el requerimiento energético y el costo de energía eléctrica para tratar el agua residual del proceso de curtido de un lote de 100 pieles.

2.5 Participación en la elaboración de una cartilla y de un video, como material de divulgación para socializar esta tecnología más limpia en el sector de las curtiembres

Se produjo en el grupo de investigación Agua y Sociedad, con los integrantes del Grupo de Investigación del proyecto “Recuperación y reutilización de cromo de las aguas residuales de curtiembres de San Benito (Bogotá)”, los materiales de divulgación para socialización en los sectores de San Benito, Villa Pinzón y en la vereda La María municipio Calarcá (Quindío), de esta tecnología más limpia en donde ya es nombrada por el centro nacional del tecnologías más limpias siendo que se está implementado la recuperación del recurso hídrico y el cromo Cr^{+3} en el sector de las curtiembres[18].

Observación del revisor.

La metodología presentada por el autor no contienen los procedimientos de medidas de parámetros ni la descripción detallada de los procedimientos tecnológicos (de sedimentación) realizados. Es necesario para este tipo de trabajo escribir y detallar lo anterior en Capítulo 2.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Determinación de los parámetros fisicoquímicos de las aguas residuales del proceso de curtido.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Determinación de parámetros fisicoquímicos iniciales del agua residual del proceso de curtido.

PARÁMETRO	MÉTODO [15]	RÉPLICAS			PROMEDIO	LÍMITE PERMISIBLE (Resolución 1074 de 1997)
Cromo total (mg/L)	3500 B (Espectrofotometría)	2.490	2.510	2.395	2.465	1
DQO (mg/L)	5220 B (Reflujo abierto)	2.950	3.080	2.920	2.984	2.000
DBO ₅ (mg/L)	5210 B (Incubación y electrodo de membrana)	1.710	1.780	1.730	1.740	1.000
pH	Potenciometría	4,0	4,0	3,9	4,0	5 - 9

Se observa en la Tabla 6 que el agua residual del proceso de curtido ~~erome~~ tiene una elevada concentración de cromo y que la concentración de la materia

orgánica es también mayor que el límite permisible. Sin embargo, para un tratamiento posterior de las aguas residuales, después de retirar el cromo, se pueden sugerir métodos biológicos debido a que el agua es parcialmente biodegradable, lo que se deduce de la relación entre DBO_5/DQO que es de 0,58, que representa una biodegradabilidad del 58% de la demanda química de oxígeno.

El pH está por fuera del rango de límite permisible, siendo demasiado ácido.

3.2 Precipitación de cromo de las aguas residuales del proceso de curtido, variando la concentración de hidróxido de sodio

Tabla 7. Concentración de cromo total (mg/L) en el agua residual, después de la precipitación con hidróxido de sodio

Concentración de hidróxido de sodio (mg/L)			
REPLICAS	4 M	5 M	Sin Disolver
1	0,79	0,86	2,20
2	0,77	0,89	2,00
3	0,80	0,82	1,90
PROMEDIO	0,79	0,86	2,00

Los resultados de la Tabla 7 muestran que la disminución de cromo en el agua residual del proceso de curtido fue desde 2.465 mg/L en promedio hasta niveles inferiores a 2,3 mg/L. Los resultados más favorables se obtuvieron para las concentraciones 4 M y 5 M, donde el contenido de cromo es menor que el límite permisible de 1 mg/L. Para la soda sin disolver alcanza a quedar el cromo por encima de la normatividad ya que el volumen sedimentado de cromo

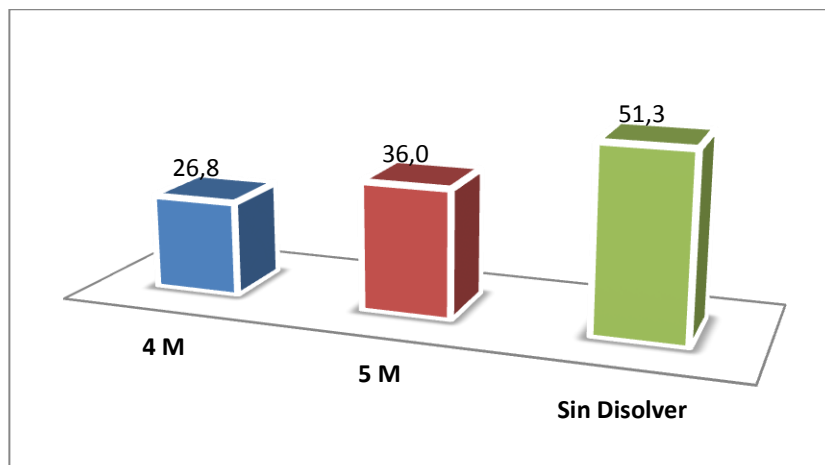
Cr^{+3} se compacta menos que en las demás concentraciones, como puede observarse en la Tabla 8.

Tabla 8. Porcentaje en volumen de hidróxido de cromo húmedo precipitado respecto al volumen total (agua sobrenadante y precipitado)

Porcentaje en volumen de hidróxido de cromo precipitado			
REPLICAS	4 M	5 M	Sin Disolver
1	26,7	35,8	51,6
2	26,4	36,3	49,9
3	27,3	36,0	52,3
PROMEDIO	26,8	36,0	51,3

El agua residual con la soda para cada ensayo se dejó sedimentar en probetas de 100 mL; después de 24 horas se registraba el volumen del precipitado en la probeta. Los resultados de la Tabla 8 muestran un comportamiento similar para el porcentaje en volumen de hidróxido de cromo, que se desea más compacto para no diluir los baños de curtido, teniendo en cuenta que la sal de cromo Cr^{+3} comercial que se utiliza se dosifica pulverizada.

Figura 4. Porcentaje en volumen de hidróxido de cromo precipitado



Fuente: Ver [1]

Los ensayos más favorables se tienen para la concentración de soda cáustica 4 M, con los menores porcentajes en volumen de hidróxido de cromo. Se observa que mientras más concentrada es la soda cáustica, es más voluminoso el precipitado obtenido y por consiguiente más desfavorable para su posterior reutilización.

Este comportamiento puede explicarse a partir del potencial químico. Cuando es mayor la concentración de soda cáustica, es mayor el potencial químico o fuerza impulsora que produce mayor difusión del precipitado de hidróxido de cromo en el agua residual, produciendo el hidróxido de cromo obtenido distribuido en mayor volumen. Por el contrario, cuando la concentración de soda cáustica es menor, siendo también menor el potencial químico y por consiguiente la fuerza difusora del precipitado dentro de la solución de las dos fases conformadas por el hidróxido de cromo y por el agua, el hidróxido de cromo producido se precipita compactándose en un menor volumen. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por García y Ardila [19] donde evaluaron la influencia de diferentes concentraciones de soluciones salinas de

cloruro de sodio en agua adicionadas a muestras de sangre y después de centrifugar se obtuvieron los mayores volúmenes de material globular precipitado para las mayores concentraciones de sal adicionadas. Entonces, es el potencial químico de los iones hidroxilo proporcionados por la soda cáustica, los que inciden en el porcentaje en volumen obtenido del precipitado de hidróxido de cromo.

3.3 Tratamiento del agua residual después de precipitar el cromo

Tabla 9. Parámetros Fisicoquímicos del agua residual de curtido, descontaminada de cromo o agua sobrenadante y del agua tratada mediante proceso convencional

PARÁMETRO FÍSICOQUÍMICO	AGUA RESIDUAL DE CURTIDO	AGUA RESIDUAL DESCONTAMINADA DE CROMO SIN TRATAR	AGUA RESIDUAL DESCONTAMINADA DE CROMO Y TRATADA	MÁXIMO PERMISIBLE [3] [4]
Cromo Total (mg/L)	2.465	0,720	0,076	1
DQO: Demanda Química de Oxígeno (mg/L O ₂)	2.984	650	180	2.000
DBO ₅ : Demanda Bioquímica de Oxígeno (mg/L O ₂)	1.740	460	91	1.000
pH	4,0	7,1	7,0	5 - 9

Turbiedad (UNT)	553	7,2	2,0	50
-----------------	-----	-----	-----	----

El pH inicial de 9 en el agua residual sobrenadante , proporciona exceso de iones hidroxilo, OH^- , que reaccionan con los iones Cr^{+3} produciendo el precipitado de hidróxido de cromo, mediante la reacción:



Después de 24 horas, se obtiene la sedimentación del hidróxido de cromo y los iones OH^- que estaban en exceso han sido agotados en la reacción con el cromo. Así puede observarse que el cromo Cr^{+3} disminuyó a niveles inferiores a 1 mg/L y a un nivel aún menor de 0,076 mg/L para el agua descontaminada de cromo y tratada con policloruro de aluminio como floculante y del hipoclorito como oxidante de materia orgánica.

El agua residual, después de precipitar el cromo Cr^{+3} , tiene los parámetros fisicoquímicos mostrados en la Tabla 9 en niveles inferiores al límite permisible y el pH dentro del rango exigido, por consiguiente ésta puede ser reutilizada después de tratamiento con policloruro de aluminio como floculante y con hipoclorito de sodio que oxida materia orgánica y microorganismos, reduciendo significativamente el elevado consumo de agua en las curtiembres en el proceso de lavado de las pieles saladas que ingresan al proceso, que contienen elevados contenidos de materia orgánica conformada por excrementos y grasas también con microorganismos que llegan al proceso como con bacterias, hongos del moho, sangre y en otros casos provenientes del aire y suelo cuando son arrastradas; el agua residual con contenido de DBO mayor a 10.000 mg/L de O_2 , reduciendo el consumo de 12 m³ aproximadamente a 9 m³, por reutilización de 3 m³ de agua, lo que representa una disminución de 25 % en el consumo de agua en esta parte del proceso. El alumbre como floculante no presentó resultados

favorables; el policloruro de aluminio presentó resultados de floculación en corto tiempo y con elevada eficiencia en concentración de 30 ppm. La turbiedad se redujo de 7,2 UNT a 2,0 UNT; además este fue el ensayo donde se observó mayor formación de flóculos. Esto se debe, posiblemente a la naturaleza orgánica de la contaminación que aún está presente después de precipitar el cromo, donde el alumbre es más apto para flocular componentes más polares y el policloruro al presentar en su molécula una parte no polar, tiene mayor capacidad para flocular componentes orgánicos que en general son poco polares. El hipoclorito de sodio presentó buena eficiencia para oxidar materia orgánica, lo cual se refleja en la reducción de DQO, y además elimina microorganismos, se utilizó grado industrial al 13% peso/volumen que equivale a 13 g/100 mL ó 13.000 mg/100 mL, que es lo mismo que 130.000 mg/L se preparó a partir de este una concentración de 130 mg/L con un factor de dilución de 1000, o sea midiendo en pipeta aforada 1 mL y completando a un volumen de 1000 mL o un litro con agua destilada en balón aforado, ajustando su concentración inicial a 50 ppm en el agua a tratar. El cálculo del volumen de solución de hipoclorito de 130 mg/L necesarios para adicionar a 100 mL del agua a tratar para que su concentración sea de 50 mg/L, se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{100 \text{ mL} * 50 \text{ mg/L}}{130 \text{ mg/L}} = 38,5 \text{ mL}$$

Esto se realizó por determinación de demanda de cloro. Se dejó en agitación durante 15 minutos a 50 rpm y posteriormente se determinó el cloro residual que debe quedar entre 0,1 y 1,0 mg/L. La principal función del hipoclorito de sodio es reducir o eliminar microorganismos; sin embargo, también es utilizado como oxidante. En algunas aplicaciones se utiliza el hipoclorito de sodio como oxidante para tratamiento de aguas. Uno de los mecanismos mediante los cuales actúa el hipoclorito de sodio para eliminar microorganismos, es por oxidación de la pared celular de éstos [8].

Yague [17] ha estudiado cual tecnología de oxidación es más eficiente en la reducción de color de las aguas residuales de curtiembres, obteniendo muestras de una curtiembre y por siguiente a caracterizarla, ha procedido a aplicar los tratamientos clásicos de oxidación con hipoclorito de sodio, peróxido de hidrogeno con ajuste de pH, peróxido de hidrogeno con hierro (II) y reactivo fenton; por otra parte aplica los nuevos tratamientos tales como: radiación ultravioleta, radiación ultravioleta con peróxido de hidrogeno, ozono y ozono con peróxido de hidrogeno al agua con el colorante. Al completar los ensayos Yague determina que la manera más adecuada de la eliminación de color se logra con el tratamiento de peróxido de hidrogeno con hierro (II) y ozono, ya que por tiempos de reacción el ozono es el más adecuado. En los procesos de oxidación convencionales, en muchos casos, no se usara una técnica sola, sino que suelen ir unidos a un pretratamiento y, en algún caso, a un tratamiento posterior. A pesar de las limitaciones, los procesos de oxidación son una buena solución para el tratamiento de los efluentes contaminados, con la ventaja importante de que destruyen los contaminantes y no transfieren el problema a otra fase del tratamiento.

El hidróxido de sodio es un compuesto polar y por consiguiente no puede reaccionar con la materia orgánica para precipitarla, debido a que ésta es no polar. Sin embargo, la reducción de DQO de 2.984 a 650 mg/L de O_2 por acción del hidróxido de sodio, se debe a la capacidad oxidante del ion hidroxilo, que aparece en los intermedios de reacción de muchos procesos de oxidación [8] [17].

Los procesos de oxidación avanzada utilizan combinaciones de oxidantes u oxidantes con luz ultravioleta. Algunos autores definen los procesos de oxidación avanzada como aquellos procesos que implican la formación de radicales hidroxilo, $OH^\cdot$, de elevado potencial de oxidación (2,6 Voltios). La gran reactividad del radical hidroxilo hace que esta especie sea extremadamente inestable y

reactiva. En estos procesos la velocidad de reacción es lo suficientemente rápida como para que con instalaciones no excesivamente grandes, se obtengan buenos rendimientos de oxidación [17].

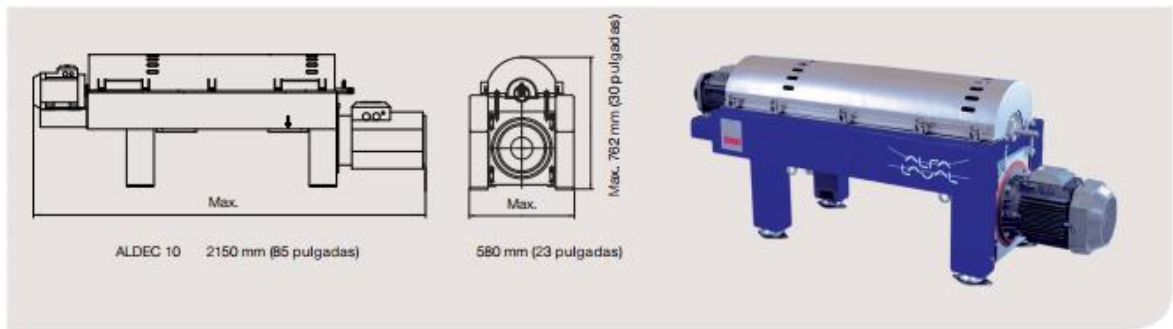
Son muchos y diversos los compuestos orgánicos susceptibles de ser eliminados o degradados por oxidación con radicales hidroxilo generados en procesos de oxidación avanzada. El potencial de reducción del ion hidroxilo es muy cercano al del flúor (3,06 Voltios) y está por encima del resto de los oxidantes empleados en tratamientos químicos convencionales: ozono (2,08 Voltios), peróxido de hidrógeno (1,78 Voltios), ácido hipocloroso (1,49 Voltios) y cloro (1,36 Voltios) [17].

El radical hidroxilo reacciona rápidamente y de forma no selectiva con muchos compuestos orgánicos por la hidrogeno-abstracción y adición a los enlaces C-C insaturados [17].

3.4 Tecnificación del proceso de sedimentación

Para la separación continua del precipitado de hidróxido de cromo obtenido, después de adicionar la soda cáustica al agua residual del proceso de curtido, sin necesidad de esperar 24 horas para la sedimentación, se puede utilizar un decantador centrífugo continuo, cuyo esquema se muestra en las Figuras 5 y 6.

Figura 5. Dimensiones de un decantador centrífugo continuo utilizado para separación de sólidos en tratamientos de aguas residuales.

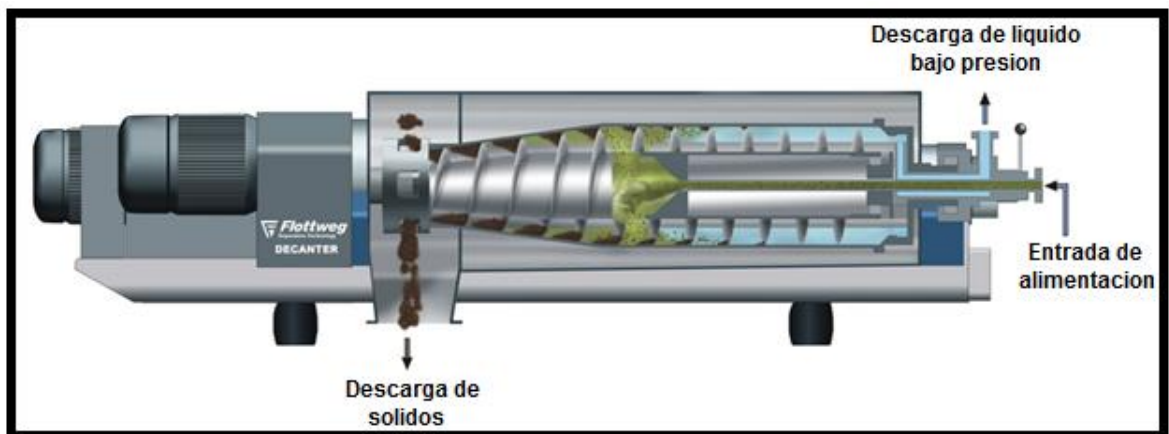


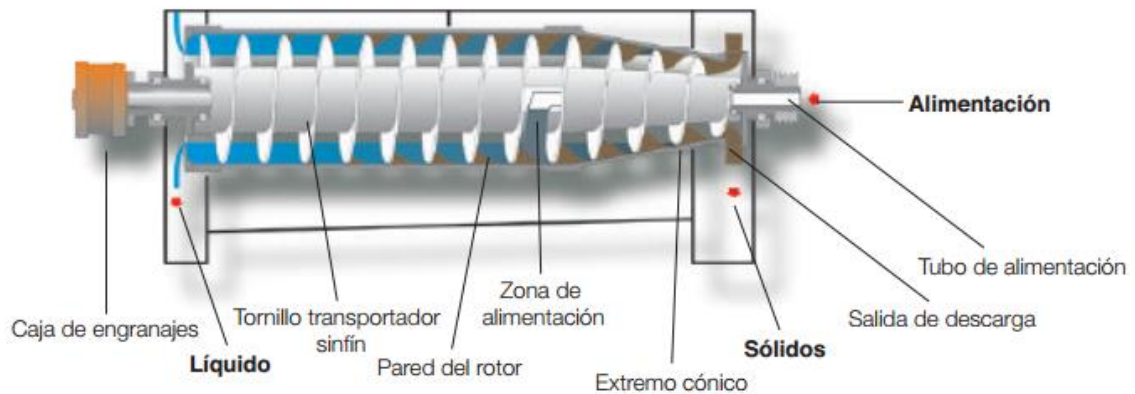
Fuente: Ver [16]

En la figura 5 se muestran las dimensiones del decantador centrífugo, en donde nos indican largo, ancho, alto.

Este sistema presenta diversas ventajas como su operación continua, sistema compacto que ocupa relativamente poco espacio, obtención del precipitado más compacto permitiendo mayor proporción en su reutilización en el proceso de curtido. Los catálogos indican que tiene bajo consumo energético gracias a su baja potencia instalada, sin embargo es necesario evaluar la energía consumida en función del caudal a operar y del tiempo de operación continua que tendrá.

Figura 6. Partes de un decantador centrífugo continuo.





Fuente: Ver [16]

La separación se realiza en un rotor cilíndrico horizontal provisto de un tornillo sinfín. Se alimenta el fluido en el rotor por medio de un tubo de entrada fijo y se acelera suavemente por medio de un distribuidor de entrada. La rotación genera la fuerza centrífuga que produce la separación de los sólidos sobre la pared del rotor.

El tornillo sinfín transportador gira a una velocidad menor que el rotor, para desplazar los sólidos hacia el extremo del rotor que son evacuados por las aberturas de descarga. La separación tiene lugar a lo largo de todo el cuerpo del rotor a partir de la zona de alimentación. El líquido clarificado es separado a través del rotor fluyendo por encima de lunetas de nivel ajustables.

Para el trabajo en estudio, se obtuvo que por cada lote de 100 pieles curtidas, se deben tratar 4100 L de agua, de densidad 1.020 kg/m^3 . Teniendo en cuenta los datos suministrados por el proveedor, que se muestran en la Figura 5, respecto al diámetro de 29 cm y a la longitud del rotor de 1,5 m, una velocidad de giro de 2.500 rpm y la masa del cilindro de acero inoxidable de densidad 7.850 kg/m^3 y

espesor 3 mm, más la del fluido que será tratado en la centrífuga, se calcula la potencia requerida del motor del rotor, como sigue:

$$\text{Masa acero rotor} = \text{volumen} * \text{densidad} = \pi * \text{espesor}^2 * \text{longitud} * \text{densidad}$$

$$\text{Masa rotor de acero} = \pi * (0,003\text{m})^2 * 1,50\text{m} * 7.850 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0,333\text{kg}$$

Los caudales máximos de los decantadores centrífugos comerciales son de 120 m³/h. Considerando que el caudal a tratar es muy bajo, porque por cada lote de 100 pieles curtidas, se tiene un volumen de 4100 L de agua con densidad 1.020 kg/ m³, que corresponde a una masa de 4.182 kg para ser tratada en un tiempo que se puede considerar prudente de 10 minutos, se obtiene el siguiente caudal:

$$\text{Caudal másico de agua residual a tratar} = \frac{4.182\text{kg}}{600\text{s}} = 6.97 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\text{Potencia} = \frac{\text{Trabajo}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{Fuerza} * \text{distancia}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{Masa} * \text{gravedad} * \text{distancia}}{\text{tiempo}}$$

$$\text{Potencia} = (\text{Masa}) * (\text{gravedad}) * (\text{distancia}) * (\text{frecuencia})$$

$$\text{Distancia que recorre el rotor} = \text{su propio perímetro} = \pi * \text{Diámetro}$$

$$\text{Potencia teórica motor rotor}$$

$$\begin{aligned} &= (6,97 + 0,33)\text{kg} * \left(9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right) * (\pi * 0,29\text{m}) * \left(2500 \frac{\text{rev}}{\text{min}} * \frac{\text{min}}{60\text{s}}\right) \\ &= 2.715,7\text{W} * \frac{\text{hp}}{746\text{W}} = 3,64\text{hp} \end{aligned}$$

Tomando una eficiencia típica de los motores eléctricos del 70%, se calcula la potencia real consumida:

$$Potencia\ real\ motor\ rotor = \frac{2.715,7W}{0,7} = 3.879,6W * \frac{hp}{746W} = 5,2hp$$

$$Costo\ energía\ consumida\ por\ el\ motor\ del\ rotor = \frac{2.715,7W}{0,7}$$

$$= 3.879,6 \frac{Joule}{s} * 600s * \frac{KWH}{3600KJ} * \frac{KJ}{1.000Joule} * \frac{\$650}{1KWH} = \$420,3\ Pesos$$

La Tabla 10 presenta los datos técnicos de decantadores centrífugos, donde puede apreciarse que en el presente caso de estudio, la potencia requerida es muy baja para tratar el agua residual de un lote de 100 pieles en un tiempo de 10 minutos, y por esto mismo, el costo es relativamente bajo. Se observa en la Tabla 10 que el motor del tornillo sinfín transportador requiere una potencia aproximadamente igual a la mitad de la potencia del rotor. Así el costo de energía para tratar el agua residual de un lote de 100 pieles sería de \$630 pesos aproximadamente, teniendo en cuenta el consumo de los dos motores.

Tabla 10. Datos técnicos de decantadores centrífugos continuos

Datos técnicos

Denominación	Peso máximo en kg (libras)	Material del rotor	Material para otras piezas en contacto con el lodo	Capacidad habitual del accionamiento principal kW (HP)		Método de arranque
ALDEC 10	375 kg (830 lbs)	AISI 316	AISI 316	7.5 kW (10 HP)	3 kW (4 HP)	Star-delta, VFD
ALDEC 20	1125 kg (2495 lbs)	AISI 316	AISI 316	11 kW (15 HP)	7.5 kW (10 HP)	Star-delta, VFD
ALDEC 30	1200 kg (2660 lbs)	AISI 316	AISI 316	11 kW (15 HP)	7.5 kW (10 HP)	Star-delta, VFD
ALDEC 45	2200 kg (4850 lbs)	AISI 316	AISI 316	22 kW (30 HP)	5.5 kW (7 HP)	Star-delta, VFD
ALDEC 75	3560 kg (7849 lbs)	DUPLEX	AISI 316	37 kW (50 HP)	5.5 or 11 kW (7-15 HP)	Star-delta, VFD
ALDEC 95	4500 kg (9000 lbs)	DUPLEX	AISI 316	55 kW (75 HP)	11 kW (15 HP)	Star-delta, VFD

Fuente: Ver [16]

3.5 Participación en la elaboración de una cartilla y de un video como material de divulgación para socializar esta tecnología más limpia en el sector de las curtiembres

- Cartilla

En la elaboración de la cartilla se resalta principalmente el estudio de los vertimientos que diariamente las empresas curtidoras están contaminando el ambiente, el impacto ambiental que se está generando a la población humana y a los recursos naturales, es importante que el curtidor pueda entender que el proceso del cuero puede encontrarse en un marco de desarrollo sostenible, La cartilla mostrara el diseño de la planta piloto, que es en donde los curtidores podrán realizar el paso a paso del proceso del tratamiento del agua residual y el de la recuperación del cromo después del precipitado.

El contenido con el que contará la cartilla serán cinco partes fundamentales en donde se despliegan cada uno de sus procedimientos, los cuales son:

- Parte 1 “precipitación de cromo de las aguas residuales del proceso del curtido con soda caustica.
 1. Preparación de soda caustica 4M grado industrial o hidróxido de sodio (98% de pureza)
 2. Filtración de agua residual del proceso del curtido.
 3. Adición de soda caustica al agua filtrada del proceso del curtido para precipitar cromo.
- Parte 2 “separación del agua sobrenadante del precipitado de hidróxido de cromo obtenido”
 4. Proceso en laboratorio para separar y tratar el agua sobrenadante descontaminada de cromo.

- Parte 3 “regeneración de la sal de cromo para ser reutilizada en el mismo proceso de curtido”
 5. Regeneración de la sal de cromo.
- Parte 4 “cálculo de la mezcla de sal de cromo recuperada y sal de cromo comercial para curtir pieles sin pelo”
 6. Curtir con mezcla de sal de cromo regenerado y comercial.
 7. Prueba de encogimiento del cuero
- Parte 5 “comparación de la calidad del agua residual antes y después de precipitar el cromo”
 8. Parámetros físicoquímicos del agua residual.
 9. Análisis económico costo/beneficio por la implementación del proceso.
- Conclusiones y recomendaciones

La cartilla “Guía para el fomento de la implementación de tecnologías más limpias y el desarrollo sostenible en el sector de las industrias curtidoras” liderada por la investigadora principal Nidia Elena Ortiz Penagos, con ISBN 978-958-631-838-9, fue editada por la Universidad Santo Tomás y se ha realizado la labor continua de entregarla a los curtidores de los tres sectores mencionados.

- Video

El video ilustrara de una manera más dinámica el paso a paso de los procedimientos del tratamiento del agua residual del cromo y la reutilización del precipitado, todo esto a partir del material plasmado en la cartilla.

El video “Tecnología para reutilizar cromo y agua de los vertimientos de las curtiembres” liderado por la investigadora principal Nidia Elena Ortiz Penagos, fue producido por el departamento de Comunicaciones y Mercadeo de la Universidad Santo Tomás. También ha sido presentado en las reuniones de socialización que se han programado con los curtidores.

El video está disponible en el siguiente link:

<http://www.youtube.com/watch?v=8scejokLS-c>

La entrega de este trabajo de grado en modalidad de auxiliar de investigación incluye el video y la cartilla, donde en cada uno figura el nombre del autor de este proyecto en el Grupo de Autores.

4. CONCLUSIONES

Puede disminuirse la concentración de cromo de las aguas residuales del proceso de curtido, desde concentraciones promedio de 2.465 mg/L hasta niveles inferiores a 1 mg/L por adición de hidróxido de sodio grado industrial siendo la concentración 4 M la más favorable, por presentar las menores concentraciones finales de cromo en el agua.

El menor porcentaje en volumen de precipitado de hidróxido de cromo correspondiente a 26,8 % (Ver Tabla 8), se obtuvo adicionando soda cáustica 4 M. No es conveniente utilizar concentraciones mayores de hidróxido de sodio, debido a que se obtiene el precipitado más voluminoso pudiendo afectar la calidad del cuero obtenido en su posterior reutilización, por dilución de los baños de curtido.

El agua descontaminada de cromo y tratada con policloruro de aluminio como floculante y con hipoclorito de sodio, puede ser reutilizada para lavar las pieles saladas que ingresan a la planta. El policloruro presentó buenos resultados en cuanto a floculación en dosificación de 30 ppm y el hipoclorito de sodio presentó los mejores resultados en cuanto a demanda de cloro en dosificación de 50 ppm.

La tecnificación del proceso de separación del precipitado de hidróxido de cromo del agua residual, en operación continua, puede realizarse en un decantador centrífugo continuo, que requiere dos motores de potencia aproximada de 5 hp para el rotor y 2,5 hp para el tornillo sinfín, para tratar durante 10 minutos el agua residual con hidróxido de cromo de un lote de 100 pieles. El costo de la energía consumida por los dos motores es aproximadamente de \$630 pesos para el agua tratada por cada lote de 100 pieles.

5. RECOMENDACIONES

La principal recomendación en trabajos sobre implementación de tecnologías más limpias en sectores industriales de baja tecnificación, es la divulgación mediante material de soporte para socializar las tecnologías más limpias, como videos y cartillas de fácil comprensión, para apoyar principalmente a las pequeñas industrias en el desarrollo sostenible, en donde cada una de ellas pueda entender que para implementar una tecnología más limpia, no se necesita de mucho aporte económico y que por el contrario se adquirirá muchos beneficios tanto en recurso como en la materia prima que se emplea para el proceso del curtido.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ortiz, N. (2013). Recuperación y reutilización de cromo de las aguas residuales de curtiembres de San Benito, Bogotá. Intekhnia. ISSN: 1900-7612. pp. 143-161. Vol. 7. No. 2. Julio 2013.
- [2] Secretaría Distrital de Ambiente. (2008). *Diagnóstico final de la cadena productiva del cuero en San Benito, Bogotá*.
- [3] Ministerio de Agricultura (1984). *Decreto 1594 del 26 de junio de 1984, concentraciones máximas permisibles para verter a un cuerpo de agua y/o red de alcantarillado público*. Diario Oficial 36700 de julio 26 de 1984, Bogotá, Colombia.
- [4] Departamento Administrativo de Medio Ambiente [DAMA]. (1997). Resolución 1074 del 28 de octubre de 1997, Registro Distrital 1528 de octubre 30 de 1997, Bogotá.
- [5] Sotomayor, R. Tratamiento de efluentes de la industria del cuero en la ciudad de Arequipa. Universidad Alas Peruanas, Arequipa, 2006. Disponible en: http://www.uap.edu.pe/Investigaciones/Esp/Revista_07_Esp_04.pdf
- [6] J. Kanagaraj, N.K. Chandra Babu, A.B. Mandal, Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution, Journal of Cleaner Production, Volume 16, Issue 16, November 2008, Pages 1807-1813, ISSN 0959-6526. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.12.005>
- [7] Mehmet Erdem, Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process, Journal of Hazardous Materials, Volume 129, Issues 1–3, 28 February 2006, Pages 143-146, ISSN 0304-3894. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.021>

[8] Massimiliano Fabbricino, Biagio Naviglio, Gelsomina Tortora, Luca d'Antonio, An environmental friendly cycle for Cr(III) removal and recovery from tannery wastewater, Journal of Environmental Management, Volume 117, 15 March 2013, Pages 1-6, ISSN 0301-4797. Disponible en:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.012>.

[9] Solubilidad de los Metales. Disponible en:
http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leia/padilla_s_mf/capitulo2.pdf

[10] Petia Mijaylova Nacheva, Socorro López Armenta, Lina Cardoso Vigueros, Esperanza Ramírez Camperos. Tratamiento de efluentes del proceso de curtido al cromo. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Subcoordinación de Tratamiento de Aguas Residuales, Paseo Cuauhnáhuac No.8532, Progreso, Jiutepec, Morelos, México, 2004.

[11] Petrucci, R. (2003). *Química General*. (8ª Ed.). México: Pearson.

[12] VAN WYLEN, Gordon J. (2007). Fundamentos de Termodinámica. (5ª Ed.) . México: Limusa.

[13] WARK, Kenneth. (2007). Termodinámica para Ingeniería. (5ª Ed.). McGraw Hill.

[14] Secretaría Distrital de Ambiente. Resolución 3957 del 19 de junio de 2009. Control y manejo de vertimientos de aguas residuales realizados al sistema de alcantarillado público en Bogotá D. C. y fija las concentraciones o estándares para su vertido. Registro Distrital 4236 de julio 6 de 2009.

[15] Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. APHA, AWWA, WPCF. Díaz de Santos. 1997.

[16] Catálogos ALDEC. Disponible en:

<http://local.alfalaval.com/es-es/key-industries/wastewater-treatment/Documents/ALDEC%20Decantador%20de%20alto%20rendimiento.pdf>

[17] C. Yague Sanchez, Eliminación de color en aguas de industrias de acabado de piel mediante tecnologías de oxidación, Alicante: Universidad de Alicante, 2001.

[18] Centro nacional de producción más limpia “implementación de tecnología limpia recuperación de cromo
<http://www.tecnologiaslimpias.org/curtiembres/10.pdf>

[19] Mario J. García, Angel M Ardila, “La variación del volumen celular bajo diferentes concentraciones de solución salina (NaCl)”, Revista Colombiana de Anestesiología, vol. 37, núm. 2, mayo-julio, 2009, pp. 106-109, Sociedad Colombiana de Anestesiología y Reanimación, Colombia

<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=195116310002>

ANEXOS

ANEXO 1. SM 5210B: PRUEBA ROB-5 DÍAS (DEMANDA BIOLÓGICA DE OXIGENO):

Principio: El método consiste en llenar con muestra, hasta rebosar, un frasco hermético del tamaño especificado, incubarlo a la temperatura establecida durante 5 días. El oxígeno disuelto se mide antes y después de la incubación, y el ROB se calcula mediante la diferencia entre OD inicial y el final. Debido a que el OD se determina inmediatamente después de hacer la dilución, toda la captación de oxígeno, incluida la que ocurre durante los primeros 15 minutos, se incluye en la determinación del ROB.

Materiales y reactivos:

- Botellas de incubación.
- Papel aluminio.
- Incubador de aire o baño de agua.
- Solución de fosfato.
- Agua destilada.
- Sulfato de magnesio.
- Cloruro de calcio.
- Cloruro férrico.
- Ácido sulfúrico.
- Hidróxido de sodio.
- Sulfito sódico.
- Inhibidor de la nitrificación.
- Acido glutámico.
- Cloruro de amonio.
- Fosfato disodico.

Procedimiento:

- a). Preparación de agua para dilución.
- b). Control del agua de dilución.
- c). Control de glucosa (ácido glutámico).

- d). Siembra.
- e). Pre tratamiento de la muestra.
- f). Técnica de dilución.
- g). Determinación del OD inicial.
- h). Blanco del agua de dilución.
- i). Incubación.
- j). Determinación del OD final.

Calculo:

Cuando el agua de dilución no está sembrada

$$ROB_5 \text{ mg/l} = D_1 - D_2 / P$$

Cuando el agua de dilución está sembrada:

$$ROB_5 \text{ mg/l} = (D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) * f / P$$

Donde:

D₁= OD de la muestra diluida inmediatamente después de su preparación, mg/l.

D₂= OD de la muestra diluida después de 5 días de la incubación a 20°C, mg/l

P= fracción volumétrica decimal de la muestra utilizada.

B₁= OD del control de simiente antes de la incubación, mg/l

B₂= OD del control de simiente des en la muestra diluida con respecto a la de control de simiente= (% de simiente en la muestra diluida)/((% simiente en el control de simiente).pues de la incubación, mg/l

ANEXO 2.DETERMINACIÓN DE CROMO 3500 D [15]

3500-Cr D. Método colorimétrico

1. Discusión general

a) *Principio:* Este procedimiento mide únicamente el cromo hexavalente (Cr^{6+}). Por tanto, para determinar el cromo total hay que convertir todo el cromo a la forma hexavalente oxidando con permanganato potásico. El cromo hexavalente se determina colorimétricamente por una reacción con difenilcarbazida en solución ácida. Se produce un color rojo-violeta de composición desconocida. La reacción es muy sensible, siendo la capacidad de absorción molar, basada en el cromo, de aproximadamente $40.000 \text{ l g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 540 nm. Para determinar el cromo total, digiérase la muestra con una mezcla ácida sulfúrico-nítrico y oxidese después con permanganato potásico antes de la reacción con la difenilcarbazida.

b) *Interferencias:* La reacción con la difenilcarbazida es prácticamente específica para el cromo. Las sales de molibdeno hexavalente y de mercurio reaccionarán para formar color con el reactivo, pero las intensidades son mucho más ba-

jas que para el cromo al pH especificado. Se pueden tolerar concentraciones de hasta 200 mg Mo o Hg/l. El vanadio interfiere fuertemente, pero las concentraciones hasta 10 veces las del cromo no causarán problemas. La interferencia potencial de permanganato se elimina por reducción previa con azida. El hierro, a concentraciones superiores a 1 mg/l, puede producir un color amarillo, pero el color de ion férrico (Fe^{3+}) no es fuerte, y normalmente no se encuentran dificultades si se mide la absorbancia fotométricamente a la longitud de onda apropiada. Las cantidades de molibdeno, vanadio, hierro y cobre que interfieren pueden eliminarse por extracción de los cupferratos de estos metales con cloroformo (CHCl_3). Existe un método de extracción, pero no se debe utilizar a menos que sea necesario, pues el cupferrón y CHCl_3 residuales en la solución acuosa complican la posterior oxidación. Por tanto, sigase la extracción por tratamiento adicional de ácido fumante para descomponer estos compuestos.

2. Instrumental

a) *Equipo de colorimetría:* Se requiere uno de los siguientes:

1) *Espectrofotómetro,* para utilizarlo a 540 nm con un trayecto luminoso de 1 cm o más largo.

2) *Fotómetro de filtro,* con un trayecto luminoso de 1 cm o más largo y equipado con un filtro amarillo verdoso que tiene una transmitancia máxima próxima a 540 nm.

b) *Embudos de separación,* 125 ml, forma Squibb, con espita y tapón de vidrio o TFE.

3. Reactivos

Utilícese agua redestilada para preparar los reactivos.

a) *Solución de cromo de reserva:* Disuélvanse 141,4 mg de $K_2Cr_2O_7$ en agua y dilúyase hasta 1.000 ml; 1,00 ml = 50,0 μg Cr.

b) *Solución de cromo patrón:* Dilúyanse 10,0 ml de solución de cromo de reserva hasta 100 ml; 1,00 ml = 5,00 μg Cr.

c) *Ácido nítrico,* HNO_3 conc.

d) *Ácido sulfúrico,* H_2SO_4 1 + 1.

e) *Solución de indicador naranja de metilo.*

f) *Peróxido de hidrógeno,* H_2O_2 , al 30 por 100.

g) *Agua redestilada:* Destílese el agua que se vuelve a destilar en un aparato hecho completamente de vidrio.

h) *Hidróxido amónico,* NH_4OH conc.

i) *Solución de permanganato potásico:* Disuélvanse 4 g de $KMnO_4$ en 100 ml de agua.

j) *Solución de azida sódica:* Disuélvanse 0,5 g de NaN_3 en 100 ml de agua.

k) *Solución de fenilcarbazida:* Disuélvanse 250 mg de 1,5-difenilcarbazida (1,5-difenilcarbohidrazida) en 50 ml de acetona. Consérvese en frasco tapado.

Descártese cuando la solución se decolora.

l) *Cloroformo,* $CHCl_3$: Evítese, o redestílese, el material que viene en recipientes metálicos o con tapones de forro metálico.

m) *Solución de cupferrón:* Disuélvanse 5 g de $C_6H_5N(NO)ONH_4$ en 95 ml de agua.

n) *Ácido fosfórico,* H_3PO_4 conc.

o) *Ácido sulfúrico,* H_2SO_4 0,2N: Dilúyanse 17 ml de H_2SO_4 6N hasta 500 ml con agua.

4. Procedimiento

a) *Preparación de la curva de calibración:* Para compensar posibles pérdidas ligeras de cromo durante la digestión u otras operaciones analíticas, trátense los patrones de cromo por el mismo procedimiento que la muestra. Para ello, llévase con la pipeta volúmenes medidos de solución de cromo patrón (5 $\mu g/ml$) que varían entre 2,00 y 20,0 ml, para obtener patrones de 10 a 100 μg Cr, a vasos o matraces erlenmeyer de 250 ml. Según el tratamiento previo empleado en el siguiente apartado b, procédase con el siguiente tratamiento de patrones como si fueran muestras, realizándose el tratamiento de cupferrón de los patrones si ha sido requerido para las muestras.

Desarrollese el color como en el caso de las muestras, pásese una porción adecuada de cada solución coloreada a una célula de absorción de 1 cm y mídase la absorbancia a 540 nm. Utilícese agua destilada como referencia. Corrijanse las lecturas de absorbancia de los patrones restando la absorbancia de un blanco de reactivo que ha sido trabajado con el mismo método.

Trácese una curva de calibración llevando valores de absorbancia corregidos frente a microgramos de cromo en un volumen final de 102 ml.

b) *Tratamiento de la muestra:* Si la muestra se ha filtrado y acidulado y sólo

se desea determinar el cromo hexavalente, sígase el apartado 4e. Si se desea determinar el cromo disuelto total y hay cantidades de molibdeno, vanadio, cobre o hierro que interfieren, sígase el apartado 4c. Si no existen interferencias, sígase el apartado 4d. Si la muestra está sin filtrar y se desea determinar el cromo total, digiérase con HNO_3 y H_2SO_4 como se indica en la sección 3030G. Si existen interferencias, síganse los apartados 4c, 4d y 4e. Si no hay interferencias, procédase como en los apartados 4d y 4e.

c) Eliminación de molibdeno, vanadio, hierro y cobre con cupferrón: Llévase con la pipeta una porción de muestra digerida que contenga entre 10 y 100 μg Cr a un embudo de separación de 125 ml. Dilúyase a aproximadamente 40 ml con agua destilada y enfríese en baño de hielo. Añádase 5 ml de solución de cupferrón enfriada con hielo, sacúdase bien y déjese reposar en el baño de hielo durante 1 minuto. Extraíga-se en el embudo separador con tres porciones sucesivas de 5 ml de CHCl_3 ; sacúdase cuidadosamente cada porción con la solución acuosa, déjense separar las capas y retírese y descártese el extracto de CHCl_3 . Pásese la solución acuosa extraída a un erlenmeyer de 125 ml. Lávese el embudo de separación con una pequeña cantidad de agua destilada y añádase el agua del lavado al matraz. Llévase a ebullición durante aproximadamente 5 minutos para volatizar CHCl_3 y enfríese. Añádase 5 ml de HNO_3 y el H_2SO_4 suficiente para que haya aproximadamente 3 ml. Hiérvanse las muestras hasta la aparición de humos de SO_3 . Enfríese ligeramente, añádase cuidadosamente 5 ml de HNO_3 y llévase de nuevo a ebullición hasta el desprendimiento de humos para completar la descomposición de materia orgánica. Enfríese, lávense las paredes laterales del matraz y llévase otra vez a ebullición hasta desprendimiento de humos de SO_3 para eliminar

todo el HNO_3 . Enfríese y añádase 25 ml de agua.

d) Oxidación de cromo trivalente: Llévase con la pipeta a un erlenmeyer de 125 ml una porción de muestra digerida, con o sin las interferencias eliminadas, y que contenga entre 10 y 100 μg Cr. Empleando indicador naranja de metilo, añádase NH_4OH conc. hasta que la solución sea justo básica al naranja de metilo. Añádase H_2SO_4 1 + 1, gota a gota, hasta que se vuelva acida, más 1 ml (20 gotas) adicional. Ajustese el volumen a aproximadamente 40 ml, añádase un pedacito de plato poroso y caliéntese a ebullición. Añádase dos gotas de solución de KMnO_4 para obtener un color rojo oscuro. Si se empalidece, añádase KMnO_4 , gota a gota, hasta mantener un exceso de aproximadamente dos gotas. Hiérvasse 2 minutos más. Añádase 1 ml de solución de NaN_3 y continúese una suave ebullición. Si el color rojo no desaparece por completo después de una ebullición de aproximadamente 30 segundos, añádase otro ml de solución de NaN_3 . Continúese la ebullición un minuto más después de desaparecido el color por completo, y enfríese a continuación. Añádase 0,25 ml (cinco gotas) de H_3PO_4 .

e) Desarrollo del color y medida: Utilícese H_2SO_4 0,2N y un pHmetro para ajustar la solución a $\text{pH } 1,0 \pm 0,3$. Pásese la solución a un matraz volumétrico, dilúyase hasta 100 ml y mézclese. Añádase 2,0 ml de solución de difenicarbazida, mézclese y déjese reposar 5 a 10 minutos para el total desarrollo de color. Pásese una porción apropiada a una célula de absorción de 1 cm y mídase su absorbancia a 540 nm. Utilícese agua destilada como referencia. Corríjase la lectura de la absorbancia restando la absorbancia de un blanco tratado con el mismo método (véase la nota a continuación). Determinense los microgramos de cromo presentes a partir de la absorbancia corregida por referencia a la curva de calibración.

ANEXO 3. CURVA DE CALIBRACIÓN DQO

En la elaboración de la curva de calibración de demanda química de oxígeno (DQO) se tomó en cuenta el parámetro de linealidad y las lecturas de DQO se realizaron por medio del equipo SMART SPECTRO (ver figura 1), el procedimiento empleado se describe a continuación:

- Medir el volumen de la muestra 2.5 ml
- Adicionar la solución digestora $K_2Cr_2O_7$ 1.5 ml
- Adicionar la solución catalizadora H_2SO_4 3,5 ml
- Se calienta el reactor previamente a una temperatura de 150 °C antes de introducir las muestras.
- Una vez el reactor llega a la temperatura correspondiente se colocan las muestras en este por dos horas.
- Pasadas las dos horas se dejan enfriar las muestras y se realiza la lectura en el espectrofotómetro a 600 nm y se lee la absorbancia seguidamente a esto se determina la concentración de DQO de la muestra con la curva de calibración.

Ilustración 1. Espectrofotómetro SMART SPECTRO



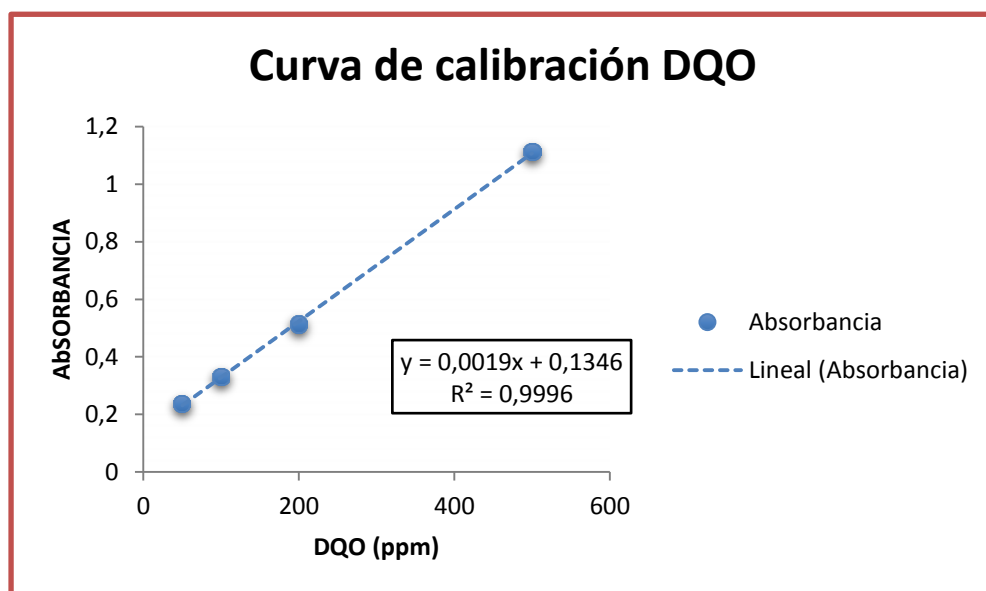
Linealidad

Tabla 1. Concentración y Absorbancia para cada blanco preparado para la curva de calibración.

Blanco	Concentración (mg/L)	Absorbancia
B	500	1,1108
C	200	0,5129
D	100	0,3312
E	50	0,2373

Fuente: Elaboración propia de los autores.

Grafico 1. Curva de calibración DQO



Fuente: Elaboración propia de los autores.

La linealidad se acepta en este rango debido a que el coeficiente de correlación R^2 es mayor a 0,99 [15].

ANEXO 4. 4500 B CLORO RESIDUAL [15]

4500-Cl B. Método yodométrico I

1. Discusión general

a) *Principio:* El cloro liberará yodo a partir de las soluciones de yoduro de potasio (KI) a pH 8 o inferior. El yodo libre se valora con una solución patrón de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) con almidón como indicador. Hágase la valoración a pH 3-4, ya que la reacción no es estequiométrica a pH neutro debido a la oxidación parcial del tiosulfato a sulfato.

b) *Interferencia:* Interfieren las formas oxidadas del manganeso y otros agentes oxidantes. Aunque la titulación neutra reduce al mínimo el efecto interferente de los iones férrico y nítrico, es preferible la acida porque algunas formas de cloro combinado no reaccionan a pH 7. Utilícese solamente ácido acético para la titulación acida; el ácido sulfúrico (H_2SO_4) aumentaría las interferencias; *no utilizar nunca ácido clorhídrico (HCl)*. Véase en la sección A. 3 la discusión de otras interferencias.

c) *Concentración detectable mínima:* La concentración detectable mínima se aproxima a $40 \mu\text{g}$ de Cl como Cl_2/l si se utiliza $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N con una muestra de 1.000 ml. Las concentraciones inferiores a 1 mg/l no se pueden determinar exactamente con el punto final almidón-yoduro utilizado en este método. Las concentraciones inferiores se pueden medir con el punto final amperométrico en los métodos C y D.

2. Reactivos

a) *Ácido acético*, conc. (glacial).
b) *Yoduro de potasio*, KI, cristales.
c) *Tiosulfato de sodio patrón*, 0,1 N: Disuélvanse 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 1 l de agua destilada recién hervida y estandarícese frente a biyodato de potasio o dicromato de potasio tras, como mínimo, 2 semanas de conservación. Este

almacenado inicial es necesario para permitir la oxidación de cualquier ion bisulfito presente. Utilícese agua destilada hervida y añádanse unos mililitros de cloroformo (CHCl_3) para reducir al mínimo la descomposición bacteriana.

Estandarícese $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N mediante uno de los métodos siguientes:

1) *Método del yodato:* Disuélvanse 3,249 g de biyodato de potasio anhidro, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, calidad estándar primario, o 3,567 g de KIO_3 secado a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1 hora, en agua destilada y dilúyase a 1.000 ml para obtener una solución 0,1000N. Consérvese en frasco con tapón de vidrio.

Añádase a 80 ml de agua destilada, con agitación constante, 1 ml de H_2SO_4 conc, 10,00 ml de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 0,1000N y 1 g de KI. Titúlese inmediatamente con titulante de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N hasta que casi desaparezca el color amarillo del yodo liberado. Añádase 1 ml de solución indicadora de almidón y continúese la valoración hasta la desaparición total del color azul.

2) *Método del dicromato:* Disuélvanse 4,904 g de dicromato de potasio anhidro, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de calidad estándar primario, en agua destilada y dilúyase a 1.000 ml para obtener una solución 0,1000N. Consérvese en frascos con tapón de vidrio.

Procédase como en el método del yodato, con las siguientes excepciones: sustituir 10,00 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1000N por yodato y dejar reposar la mezcla en la oscuridad antes de valorar con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N titulante.

Normalidad $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ =

$$= \frac{1}{\text{ml de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ consumidos}}$$

d) *Titulante de tiosulfato de sodio estándar*, 0,01N o 0,025N: Mejórese la esta-

bilidad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01*N* o 0,025*N* por dilución de una solución 0,1*N* madura, preparada como se ha indicado antes, con agua destilada recién hervida. Añádanse 4 g de borato de sodio y 10 g de solución de yoduro mercurico/l. Para mayor exactitud, estandarícese esta solución diariamente de acuerdo con las instrucciones anteriores, utilizando yodato 0,01 *N* o 0,025*N* o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Utilícense volúmenes suficientes de estas soluciones patrón de modo que su dilución final no supere 1+4. Para acelerar la operación cuando haya que valorar muchas muestras, utilícese una bureta automática de un tipo en que la goma no entre en contacto con la solución. Los titulantes patrón, 0,0100*N* y 0,0250*N*, son equivalentes, respectivamente, a 354,5 μg y 886,3 μg de Cl como Cl_2 /1,00 ml.

e) Solución indicadora de almidón: Sobre 5 g de almidón (patata, arrurruz o soluble), añádase un poco de agua fría y tritúrese en un mortero hasta obtener una pasta fina. Añádase ésta a 1 l de agua destilada hirviendo, agítese y déjese en reposo durante una noche. Utilícese el sobrenadante transparente. Consérvese con 1,25 g de ácido salicílico, 4 g de cloruro de zinc, o una combinación de 4 g de propionato de sodio y 2 g de azida de sodio/l de solución de almidón. Algunos sucedáneos comerciales del almidón son satisfactorios.

f) Yodo patrón, 0,1 N: Véase C.3g.

*g) Yodo patrón diluido, 0,0282*N*:* Véase C.3h.

3. Procedimiento

a) Volumen de muestra: Selecciónese un volumen de muestra que no precise más de 20 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 *N*, ni menos de 0,2 ml para el punto final de almidón-yoduro. Para un rango de cloro de 1 a 10 mg/l, utilícese una muestra de 500 ml; por encima de 10 mg/l, utilícese una muestra proporcionalmente menor.

Con el punto final amperométrico, utilizar muestras y volúmenes menores de titulantes.

b) Preparación para titulación: Colóquense 5 ml de ácido acético, o cantidad suficiente para reducir el pH hasta un valor comprendido entre 3,0 y 4,0, en un matraz o cazuela de porcelana blanca. Añádase alrededor de 1 g de KI, calculado sobre una espátula. Viértase la muestra y mézclese con una varilla de agitación.

c) Titulación: Titúlese fuera de la luz solar directa. Añádase $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01*N* o 0,025*N* con bureta, hasta que casi desaparezca el color amarillo del yodo libre. Añádase 1 ml de solución de almidón y valórese hasta la desaparición del color azul.

Si la titulación se hace con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025*N* en lugar de 0,01*N*, con una muestra de 1 l, 1 gota equivale a unos 50 μg /l. No es posible distinguir el punto final con mayor precisión.

d) Titulación del blanco: Corrijase el resultado de valoración de la muestra, determinando la contribución del blanco por las impurezas oxidantes o reductoras del reactivo. El blanco compensa también la concentración del yodo ligado al almidón en el punto final.

Tómese un volumen de agua destilada correspondiente a la muestra usada para titulación en los apartados 3a-c, añádanse 5 ml de ácido acético, 1 g de KI y 1 ml de solución de almidón. Realícese la valoración del blanco igual que en 1) ó 2) siguientes, el que sea aplicable.

1) Si aparece un color azul, titúlese con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01*N* o 0,025*N*, hasta desaparición del color azul y regístrese el resultado. *B* (véase el apartado 4, más adelante) es negativo.

2) Si no aparece color azul, titúlese con solución de yodo 0,0282*N* hasta aparición del color azul. Titúlese por retroceso con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01*N* ó 0,025*N* y regístrese la diferencia. *B* es positivo.

Antes de calcular la concentración de cloro, réstese la titulación del blanco del apartado 1) de la de la muestra o, si fuera necesario, añádase el equivalente neto de la titulación del blanco del apartado 2).

4. Cálculos

Para estandarizar la solución de cloro para estándares provisionales:

$$\text{mg Cl como Cl}_2/\text{l} = \frac{(A \pm B) \times N \times 35.45}{\text{ml muestra}}$$

Para determinar el cloro residual total disponible en la muestra de agua:

$$\text{mg Cl como Cl}_2/\text{l} = \frac{(A \pm B) \times N \times 35.45}{\text{ml muestra}}$$

donde:

- A = titulación en ml para la muestra,
 B = titulación en ml para el blanco (positiva o negativa), y
 N = normalidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

5. Precisión y sesgo

Los estudios publicados^{1, 2} dan los resultados de nueve métodos utilizados para analizar muestras sintéticas de agua sin interferencias; las variaciones de algu-

nos métodos aparecen en esta edición. Actualmente, no se dispone de más datos.

6. Referencias

1. Water Chlorine (Residual) No. 1. 1969. Analytical Reference Service Rep. No. 35, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
2. Water Chlorine (Residual) No. 2. 1971. Analytical Reference Service Rep. No. 40, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

7. Bibliografía

- LEA, C. 1933. Chemical control of sewage chlorination. The use and value of orthotolidine test. *J. Soc. Chem. Ind. (Londres)* 52:245T.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. 1943. Committee report. Control of chlorination. *J. Amer. Water Works Assoc.* 35:1315.
- MARKS, H. C., R. JOINER & F. B. STRANDSKOV. 1948. Amperometric titration of residual chlorine in sewage. *Water Sewage Works* 95:175.
- STRANDSKOV, F. B., H. C. MARKS & D. H. HORCHER. 1949. Application of a new residual chlorine method to effluent chlorination. *Sewage Works J.* 21:23.
- NUSBAUM, I. & L. A. MEYERSON. 1951. Determination of chlorine demands and chlorine residuals in sewage. *Sewage Ind. Wastes* 23:968.
- MARKS, H. C. & N. S. CHAMBERLIN. 1953. Determination of residual chlorine in metal finishing wastes. *Anal. Chem.* 24:1885.

12ANEXO 5. REFLUJO CERRADO METODO COLORIMETRICO 5220D [15]

5220 D. Reflujo cerrado, método colorimétrico

1. Discusión general

a) Principio: Véase la sección 5220B.1a. Los vasos de reacción colorimétrica son ampollas de cristal selladas o tubos de cultivo tapados. El consumo de oxígeno se mide a 600 nm con un espectrofotómetro frente los estándares.

b) Interferencias y limitaciones: Véase la sección 5220C.1b.

2. Instrumental

a) Véase sección 5220C.2.

b) Espectrofotómetro: Para usar a 600 nm con adaptador de apertura de acceso para ampollas o tubos de 16, 20 o 25 mm.

3. Reactivos

a) Solución de digestión: Añádanse a unos 500 ml de agua destilada, 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$, de calidad para reactivos estándar primaria, previamente secado a 103 °C durante 2 horas, 167 ml de H_2SO_4 conc. y 33,3 g de $HgSO_4$. Disuélvase, enfríese a temperatura ambiente y dilúyase hasta 1.000 ml.

b) Reactivo ácido sulfúrico: Véase sección 5220B.3b.

c) Ácido sulfámico: Véase sección 5220B.3f.

d) Ftalato de hidrógeno de potasio patrón: Véase sección 5220B.3g.

4. Procedimiento

a) Tratamiento de las muestras: Mídase el volumen apropiado de muestra y reactivos en un tubo o en una ampolla como se indica en la tabla 5220:I. Prepárense, digiéranse y enfríense las muestras,

el blanco y uno o más patrones como se especifica en la sección 5220C.4.

b) Determinación de la reducción de dicromato: Inviértanse las muestras enfriadas, el blanco y los patrones varias veces y déjese que los sólidos se depositen antes de medir la absorbancia. Quítense los sólidos que se adhieren a la pared del envase mediante golpes suaves. Insértese el tubo o la ampolla cerrada a través de la puerta de acceso en la trayectoria de la luz del espectrofotómetro ajustado a 600 nm. Léase la absorbancia y compárese con la curva de calibración. Utilícense tubos o ampollas de cultivo ópticamente equiparables para conseguir mayor sensibilidad; deséchese el material de vidrio manchado o rayado.

c) Preparación de la curva de calibración: Prepárense al menos cinco patrones de la solución ftalato hidrógeno de potasio con ROQ equivalentes que oscilen entre 20 y 900 $\mu g O_2/l$. Complétese el volumen con agua destilada; utilícense los mismos volúmenes de reactivos, los mismos tubos, o tamaños de ampolla, y el mismo procedimiento de digestión que para las muestras. Prepárese la curva de calibración para cada nuevo lote de tubos o ampollas o cuando los patrones preparados en el apartado 4a difieran en $\geq$ el 5 por 100 de la curva de calibración.

5. Cálculo

$$\begin{aligned} \text{ROQ en mg } O_2/l &= \\ &= \frac{\text{mg } O_2 \text{ en el volumen final} \times 1.000}{\text{ml de muestra}} \end{aligned}$$

6. Precisión y sesgo

Cinco laboratorios ensayaron 48 muestras sintéticas que contenían ftalato

hidrógeno de potasio y NaCl. A un ROQ promedio de 193 mg O₂/l en ausencia de cloruro, la desviación estándar era de ± 17 mg O₂/l (coeficiente de variación 8,7 por 100). A un ROQ promedio de 212 mg O₂/l y 100 mg Cl/l, la desviación estándar era ± 20 mg O₂/l (coeficiente de variación, 9,6 por 100).

7. Bibliografía

- JIRKA, A. M. & M. J. CARTER, 1975. Micro semiautomated analysis of surface and wastewaters for chemical oxygen demand. *Anal. Chem.* 47:1397.
- HIMELBAUGH, R. R. & M. J. SMITH, 1979. Semimicro tube method for chemical oxygen demand. *Anal. Chem.* 51:1085.