

Tratamiento de efluentes líquidos de la industria de curtido mediante precipitación química, adsorción con carbón activado y rizofiltración

Ángela Quishpe, Ernesto de la Torre y Alicia Guevara

Departamento de Metalurgia Extractiva

alicia.guevara@epn.edu.ec

Resumen

En esta investigación se redujo la concentración de cromo presente en efluentes líquidos de la industria de curtiembre de 5000 mg/L (pH 3.6) hasta niveles inferiores a los establecidos por la normativa ambiental ecuatoriana (0.5 mg/L). Se emplearon tratamientos primarios convencionales como precipitación química y adsorción con carbón activado y como tratamiento secundario rizofiltración.

Para la precipitación química del cromo como hidróxido a pH 8, se utilizaron diferentes álcalis como agentes precipitantes, con este procedimiento se redujo el 90 % de la concentración de cromo inicial. Un 40 % del cromo remanente se eliminó tratando el efluente con carbón activado, reduciendo el pH a valores entre 6 y 7.

Previo a la aplicación de la rizofiltración se seleccionó la especie que presente mayor porcentaje de absorción de cromo, utilizando soluciones sintéticas y empleando plantas de alfalfa, acelga, pasto y sambo cultivadas por medios hidropónicos. Finalmente se aplicó la rizofiltración con plantas de sambo a efluentes de curtiembre previamente tratados con una concentración de cromo menor a 10 mg/L y pH 6.4. Para reducir esta concentración a valores menores de 0.5 mg/L se emplearon 20 plantas de sambo en un período de 20 días.

Palabras claves: recuperación de cromo, precipitación química, adsorción, rizofiltración.

Abstract

The concentration of chromium present in liquid effluents from tannery industries was reduced from 5000 mg/L (pH 3.6) to lower levels than those established by the Ecuadorian environmental regulations (0.5 mg/L). Conventional primary treatments (chemical precipitation and adsorption by activated charcoal) and rhizofiltration as secondary treatment were used. Chemical precipitation of chromium as hydroxide at pH 8 was performed using different alkalis (precipitating agent) and 90 % of the initial chromium concentration was reduced. Approximately 40 % of the remaining chromium was removed by treating the effluent with activated carbon which reduced the pH to a range of 6–7.

Previous to the implementation of the rhizofiltration, the specie with the highest percentage of chromium absorption was selected testing synthetic chromium's solutions and hydroponic cultivated alfalfa, chard, grass and sambo. Finally rhizofiltration with sambo plants was applied to pre-treated tannery effluents (chromium's concentration below 10 mg/L and pH 6.4). To reduce this concentration to values below 0.5 mg/L, 20 plants of sambo were used for a 20 d period.

Keywords: recovery of chromium, chemical precipitation, adsorption and rhizofiltration.

1 Introducción

Los efluentes líquidos de la industria de curtido de pieles requieren de procesos complejos para su tratamiento. Uno de los contaminantes presentes en las descargas líquidas es el cromo, cuya concentración varía entre 4000 y 10000 mg/L [6].

Debido a las propiedades tóxicas del cromo, las medidas para la depuración de los efluentes de curtiembre son cada vez más estrictas y exigentes, estableciendo niveles muy bajos (< 0.5 mg/L) para los límites permisibles de descargas líquidas hacia cauces de agua.

Como métodos convencionales de tratamiento se aplican: precipitación química, adsorción, oxidación o reducción y/o filtración entre otros. (Higuera et al., 2005). Estos métodos pueden llegar a ser ineficaces, por la dificultad de alcanzar por si solos las concentraciones máximas permisibles para descargas líquidas. Por este motivo se han buscado técnicas alternativas secundarias de saneamiento, como la rizofiltración.

La **rizofiltración** es una técnica que emplea raíces de plantas como "bombas extractoras" de metales pesados. Las plantas se cultivan por medios hidropónicos es decir con sus raíces sumergidas en solución nutritiva, en

lugar de tierra. Cuando las plantas tienen un sistema radicular bien desarrollado, se ponen en contacto con el efluente contaminado a tratar y las raíces absorben los metales pesados junto con el agua.

Los elevados niveles de cromo en los efluentes líquidos de curtiembres, no permiten aplicar directamente la rizofiltración, ya que con concentraciones de cromo mayores a 20 mg/L, las plantas pierden la capacidad de absorción de metales, reduciendo su ciclo de vida. Para evitar este problema los efluentes deben ser previamente tratados por métodos como precipitación química y adsorción con carbón activado.

La **precipitación química** es el método más usado para quitar los iones solubles de los metales y luego recuperarlos como hidróxido metálico. Este proceso es controlado por medio del pH, en el caso del cromo se puede explicar usando un diagrama de Pourbaix (Eh-pH).

Este diagrama es una gráfica de potencial redox en función del pH, donde se muestran las principales especies termodinámicamente estables para el cromo en solución.

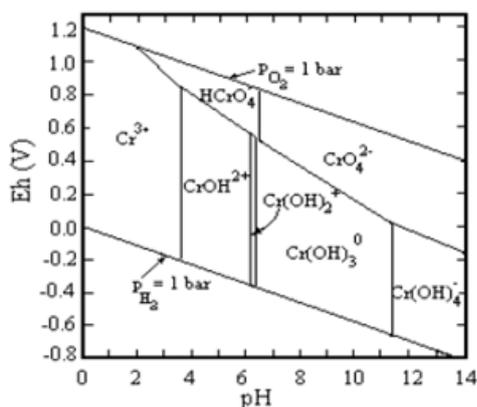


Figura 1. Diagrama Eh-pH para especies de cromo en solución acuosa

En la Figura 1 se observa que a intervalos de pH entre 7 y 11, la forma predominante es Cr(OH)_3 y la solubilidad del hidróxido es mínima, en cambio a mayores valores de pH se forma Cr(OH)_4^- aumentando la solubilidad del cromo [8].

Los precipitantes más usados para la remoción del cromo trivalente son los hidróxidos y óxidos, pero también pueden ser utilizados los carbonatos. El precipitado de Cr(OH)_3 puede ser recuperado con ácido sulfúrico para obtener sulfato de cromo que puede ser reintegrado al proceso de curtido.

Además, la **adsorción** se considera como un método eficiente para eliminar metales pesados presentes en aguas residuales [1]. [9]. Diversos materiales adsorbentes se han probado entre los cuales se destaca el carbón activado granular, que permite aumentar la adsorción de cromo conforme disminuye el pH [7].

En este trabajo se busca reducir la concentración de cromo presente en efluentes líquidos de curtiembre (5000 mg/L), hasta valores menores a los requeridos por

la normativa ambiental vigente para descargas líquidas (< 0.5 mg/L). Se emplean procesos de precipitación química y adsorción con carbón activado como tratamientos primarios y rizofiltración como tratamiento secundario de depuración.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Se empleó muestras de efluentes líquidos de la industria de curtido de pieles que presentan altas concentraciones de cromo (> 5000 mg/L).

Para los ensayos de precipitación química se usó óxido de calcio (Cal P24), óxido de magnesio 97% (Riedel-de Haën), hidróxido de sodio (MERCK) y carbonato de sodio (MERCK). Para los ensayos de adsorción se usa carbón activado granular (QUIMICARB Malla 8×20).

Para la implementación de cultivos hidropónicos se usaron semillas de acelga, pasto, alfalfa y sambo. Además espuma de poliuretano como soporte de los semilleros. Para el desarrollo de las plantas se usó solución nutritiva elaborada a partir de sulfatos, nitratos y fosfatos que contienen K, N, P, Ca, Mg, Zn, Mn, Mo, B, Fe. Para la elaboración de soluciones sintéticas se utilizó dicromato de potasio (MERCK). Todos los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico y para la preparación de soluciones se empleó agua destilada.

2.2 Métodos

2.2.1 Análisis químico del efluente

Se determinó el pH inicial, se analiza la concentración de Cr y metales pesados como Cu, Hg, Pb, Cd, Zn empleando espectroscopía de absorción atómica (AAAnalyst 300)

2.2.2 Precipitación química de cromo

Para la precipitación química del cromo se realizaron ensayos utilizando soluciones de 0.1 a 7 g/L de cal, óxido de magnesio, hidróxido de sodio y carbonato de sodio, como agentes precipitantes, que se adicionaron hasta obtener un pH entre 7 y 9. Se trabajó con agitación de 500 rpm durante 5 h.

En este intervalo de pH el cromo precipita en forma de hidróxido (Cr(OH)_3), lo que facilitó la recuperación de este metal. A partir de estas pruebas se especificó el agente precipitante y el valor de pH de trabajo, que permitió obtener los mejores resultados de precipitación de cromo del efluente.

2.2.3 Recuperación de cromo precipitado mediante acidificación

Al finalizar el proceso de precipitación, el efluente se filtró y el cromo precipitado como Cr(OH)_3 se recuperó empleando ácido sulfúrico concentrado (MERCK), el

cual se adicionó hasta obtener un pH entre 2.5 y 3.0. Se obtuvo sulfato de cromo que podría ser recirculado al proceso de curtido de pieles.

2.2.4 Adsorción de cromo con carbón activado

La concentración de cromo en la solución filtrada aún contiene concentraciones de cromo superiores a 0.5 mg/L, con valores de pH entre 7 y 9. Estas condiciones no permiten aplicar directamente la rizofiltración. Por este motivo se empleó un tratamiento de adsorción de cromo por carbón activado, usando diferentes dosis de carbón granular (0.5–3.0 g), para tratar 100 mL de solución, en lechos agitados a 500 rpm.

2.2.5 Rizofiltración para absorción de cromo residual

Desarrollo de cultivos hidropónicos: se inició con la implementación de semilleros, usando espuma de poliuretano, cortada en cubos de 2.5 cm de lado, con una ranura central donde se colocó las semillas de las plantas de acelga, pasto, alfalfa y sambo.

Los cubos se colocaron en un recipiente hermético y se cubrieron con agua destilada por 24 h, posteriormente se eliminó el exceso de humedad para que empiece el proceso de germinación. Cuando las primeras plántulas comenzaron a aparecer, las esponjas fueron trasladadas a bandejas con solución nutritiva, colocándolas sobre una malla metálica, y ordenándolas como un tablero de ajedrez. La solución nutritiva se elaboró de acuerdo a los datos sugeridos por Calderos [2], Castañeda [3] y Howard [5].

Una vez que las plantas alcanzaron una altura de 8 a 10 cm se las llevó a recipientes de 1 L que contienen solución nutritiva. Cuando las plantas crecen hasta un tamaño de entre 30 a 60 cm de altura y tienen raíces con longitudes de alrededor de 20 cm, están aptas para colocarse en contacto con el efluente a tratar.

Durante el proceso se realizó el control periódico de la germinación, crecimiento, desarrollo aéreo, longitud de raíces y porcentaje de mortalidad, así como la aparición de algas y plagas [10].

a) Absorción de cromo de soluciones sintéticas utilizando plantas de acelga, alfalfa, pasto y sambo

Para definir las especies de plantas más resistentes al contacto con soluciones de cromo, así como el tiempo necesario para la adsorción del metal por sus raíces, se realizó primero ensayos con soluciones sintéticas de cromo de 5 y 10 mg/L (obtenidas usando $K_2Cr_2O_7$). Este tratamiento se llevó a cabo durante 20 días, para acelga, alfalfa y pasto y 13 días para las plantas de sambo, colocando sus raíces en contacto con las soluciones de cromo.

La absorción de cromo por las raíces de las plantas se determinó tomando muestras de la solución sintética, para analizar la concentración remanente del metal,

usando espectroscopía de absorción atómica en el equipo AAnalyst 300.

b) Absorción de cromo de efluente previamente tratado utilizando plantas de sambo

Para la aplicación de la rizofiltración en el efluente industrial, previamente sometido a los tratamientos primarios de depuración antes descritos, se emplearon plantas de sambo, que fue la especie más resistente al contacto con soluciones sintéticas de cromo.

Se reemplazaron las plantas de sambo conforme fueron perdiendo su capacidad de absorción. Este procedimiento se realizó, hasta que los niveles de concentración de cromo fueron menores a los establecidos por la normativa ambiental ecuatoriana vigente (< 0.5 mg/L)

Al finalizar el tratamiento de rizofiltración, las plantas se secaron a temperatura ambiente, una vez secas, se disgregaron empleando ácido nítrico concentrado y se determinó la cantidad de cromo presente en la raíz, en las hojas y tallos para establecer la distribución del metal contaminante dentro de la planta.

3 Resultados y discusión

3.1 Resultados de análisis químico del efluente

En la Tabla 1 se presentan los resultados del análisis químico del efluente industrial del proceso de curtido de pieles

Tabla 1. Análisis químico del efluente

Concentración mg/L	Resultado
Cr	5375
Cu	1.2
Hg	< 0.1
Pb	1.6
Cd	0.3
Zn	1.9
pH	3.6

Como se observa en la Tabla 1, las concentraciones de los metales pesados Cu, Hg, Pb, Cd y Zn tienen concentraciones 5000 veces menores a las del Cr, esto debido a que en el proceso de curtido de pieles se emplean sales de cromo para lograr las características de brillo y dureza en el cuero. Los tratamientos de remediación de efluente se enfocaron en reducir la concentración de Cr a valores < 0.5 mg/L.

El efluente presentó un pH ácido de 3.6, a este valor el cromo es soluble y no se puede recuperar.

3.2 Resultados de precipitación química de cromo

Los resultados de la adición de diferentes cantidades de agentes precipitantes, en función del pH se presentan en la Figura 2, donde se puede observar que la curva correspondiente al MgO presenta una mayor pendiente en relación con las otras curvas obtenidas para CaO (cal), NaOH y Na₂CO₃.

La cal presenta resultados similares a los del MgO para alcanzar el pH requerido de entre 7 y 9, por tanto es el precipitante escogido para este proceso, por su disponibilidad en el mercado y su bajo costo de adquisición.

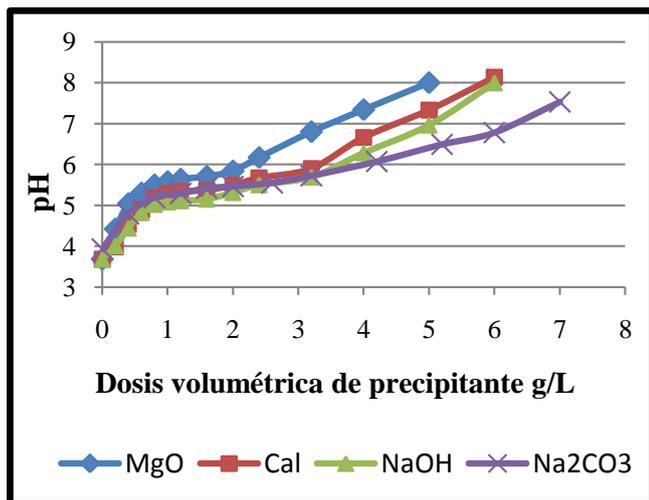


Figura 2. Variación de pH en función del álcali empleado

Después de la precipitación química se dejó sedimentar 24 y 48 h, luego se filtró el efluente tratado. Se tomó una muestra de la solución filtrada y se analizó la concentración de cromo residual por absorción atómica, estos resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Concentración de cromo remanente en solución filtrada después de la precipitación química y sedimentación

Agente precipitante	Concentración de cromo (mg/L)	
	24 h sedimentado	48 h sedimentado
Óxido de Magnesio	6.3	5.5
Oxido de Calcio (cal)	10.0	9.6
Hidróxido de Sodio	14.7	9.1
Carbonato de Sodio	18.9	17.5

Después de los ensayos de precipitación química, se removió más del 95% del Cr inicial. Además, a tiempos de sedimentación de 48 h se obtuvo la mayor reducción de Cr en el efluente.

La diferencia de concentración de cromo soluble remanente al utilizar CaO y MgO respecto a la obtenida con NaOH y Na₂CO₃, podría estar asociada a la precipitación de CaCrO₄ menos soluble que el Na₂CrO₄, formado a partir del Cr⁶⁺ presente en el efluente estudiado.

Se debe señalar adicionalmente, que luego de la precipitación química, el precipitado de Cr(OH)₃ obtenido, se recuperó como sulfato de cromo, empleando ácido sulfúrico concentrado.

3.3 Adsorción de cromo con carbón activado

Se aplicó adsorción con carbón activado como segundo tratamiento para recuperar el cromo remanente presente en solución y disminuir el pH, el cual después de la precipitación química es aún mayor a 7.

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para este tratamiento y se observa que a mayor dosis de carbón activado la reducción de pH es menor, lo que provoca que la capacidad de adsorción de cromo también se vea reducida.

Tabla 3. Adsorción de cromo con diferentes dosis de carbón activado

Dosis Carbón Activado (g)	Concentración de cromo (mg/L)	% Adsorción	pH final
0.5	5.8	43.1	6.7
1.0	6.1	40.1	7.1

Los mejores resultados se obtienen con 0.5 a 1 g de carbón granular, pues permiten obtener una reducción del cromo mayor a 40% con pH final entre 6–7, apto para la aplicación del proceso de rizofiltración.

3.4 Resultados del uso de rizofiltración para absorción de cromo residual

3.4.1 Absorción de cromo de soluciones sintéticas por raíces de plantas de acelga, alfalfa, pasto y sambo

Los resultados del porcentaje promedio de absorción de Cr por las raíces de las plantas de acelga, alfalfa, pasto y sambo, a partir de soluciones sintéticas con 5 mg/L de cromo inicial, durante 20 días, se presentan en la Tabla 4.

Se observa que el mayor porcentaje de absorción de cromo (38.0%), se obtiene al trabajar con plantas de sambo, las cuales a los 13 días presentaron su máxima capacidad de depuración.

Las plantas de alfalfa, acelga y pasto presentan porcentajes de absorción de cromo que van del 18 al 27% a los 20 días de ser aplicado el tratamiento.

Los resultados de absorción de Cr por las raíces plantas, obtenidos al trabajar con soluciones sintéticas de

10 mg/L de cromo se presentan en la Tabla 5.

Tabla 4. Porcentaje de Absorción de cromo por raíces de acelga, alfalfa, pasto y sambo

Día	% Absorción con 5 mg/L de Cr inicial			
	Acelga	Alfalfa	Pasto	Zambo
1	3.8	3.5	1.8	7.9
5	6.4	9.6	2.4	17.1
9	12.4	15.1	19.2	26.3
13	15.0	21.5	24.8	38.0
20	18.9	28.5	27.8	—

Tabla 5. Porcentaje de Absorción de cromo por raíces de acelga, pasto y sambo

Día	% Absorción de cromo		
	Acelga	Pasto	Zambo
1	4.8	6.0	16.6
5	4.8	7.5	17.6
9	11.1	8.0	20.5
13	14.0	15.6	30.4
20	24.2	23.3	—

Al incrementar a 10 mg/L la concentración de Cr en las soluciones sintéticas se observa que las plantas de sambo absorben el 30.4 % de contaminante, mientras que las otras especies de plantas absorben cantidades menores del metal (pasto 23.3 % y acelga 24.2 %).

A mayores concentraciones de Cr las plantas de sambo disminuyen su capacidad de absorción del metal, por lo tanto el uso de tratamientos primarios de depuración son necesarios para reducir la concentración de cromo inicial.

3.4.2 Uso de raíces de plantas de sambo para la absorción de cromo de efluentes líquidos de curtiembre previamente tratados

Para el tratamiento final se emplearon plantas de sambo y 1.5 L de efluente con una concentración de cromo remanente de 4.5 mg/L y pH 6.4.

En la Tabla 6 se presentan los resultados de absorción del cromo por un período de 20 días. En este período de tiempo se alcanzó un porcentaje de remoción de más del 90 % de cromo residual.

El efluente final contiene concentraciones de 0.4 mg/L de cromo y se han empleado un total de 20 plantas para alcanzar niveles inferiores a los establecidos en la normativa ambiental (< 0.5 mg/L de Cr).

Se determinó que entre el día 3 y 7, la capacidad de absorción de cromo se ve reducida, por ello se cambiaron las plantas de sambo cada 5 días, reemplazándolas con nuevas plantas para que no se produzcan puntos mínimos de absorción de cromo.

Adicionalmente el análisis del contenido de Cr en las raíces de las plantas empleadas, mostró que el 94 % del cromo absorbido se concentra en las raíces.

Tabla 6. Porcentaje de absorción de cromo empleando plantas de sambo

Día	Concentración de cromo (mg/L)	% Absorción de cromo
0	4.6	0.0
1	1.6	64.9
3	2.4	47.3
7	2.1	55.1
9	1.2	75.0
10	1.2	75.0
13	1.0	77.8
14	0.9	80.0
20	0.4	90.6

4 Conclusiones

La aplicación de precipitación química y adsorción con carbón activado como tratamientos primarios de un efluente de curtiembre de concentración de cromo mayor a 5000 mg/L, permite obtener una concentración final de cromo menor a 10.0 mg/L, con un pH entre 6 y 7.

El óxido de magnesio y la cal empleados como agentes precipitantes del cromo, como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, permiten remover más del 90.0 % del metal presente en el efluente.

La adsorción de cromo en solución, usando carbón activado granular, permite llegar a valores de pH entre 6 y 7, aptos para aplicación de rizofiltración, además de eliminar el 40.0 % del cromo remanente.

Las raíces de plantas de sambo pueden remover el 38.0 % del cromo presente en soluciones sintéticas de 5 mg/L de Cr, en 13 días y las plantas de alfalfa absorben un 28.5 % de cromo en 20 días.

En todos los casos la mayor concentración de cromo (96.0 %) se encuentra en la raíz de la planta empleada.

Para obtener concentraciones de cromo en solución inferiores a 0.5 mg/L, después del tratamiento de rizofiltración, se deben emplear 20 plantas de sambo por un período de 20 días.

Agradecimientos

Los autores dejan constancia de su agradecimiento a la Escuela Politécnica Nacional por el apoyo financiero brindado a este trabajo de investigación, a través del Proyecto interno DEMEX-06 y al personal del Departamento de Metalurgia Extractiva por su colaboración profesional.

Referencias

- [1] Aggarwal, D., Goyal, M. y Bansal, R., 1999. *Adsorption of Chromium by Activated Carbon from Aqueous Solution*. Carbon: 37.
- [2] Calderos, F., 2001. *Hidroponía: cultivo sin suelo*. Barcelona (España): Umro, Cap 1-5.
- [3] Castañeda, F., 2001. *Manual de cultivos hidropónicos populares*. Panamá (Panamá): Incap, Cap. 1-4.
- [4] Higuera, O., Escalante, H. y Laverde, D., 2005. *Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la Industria del cuero, mediante un proceso adsorción - desorción con algas marinas*. <http://www.utp.edu.co/php/revistas/ScientiaEtTechnica/docsFTP/144746115-120.pdf>, (Julio, 2009)
- [5] Howard, M., 1999. *Cultivos hidropónicos*. Bogotá (Colombia): Mundi Prensa, Cap. 1-4
- [6] Jiménez, D., Núñez, E., López, W., Vicente, M.A. y Gil, A., 2003. *Aprovechamiento Del Cromo Presente En Efluentes Líquidos Contaminados Procedentes Del Curtido De Pieles Como Agente De Intercalación De Bentonitas*. http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/posters/P6.pdf, (Agosto, 2009)
- [7] Khezami, L. y Capart, R., 2005. *Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies*. J. Hazard. Mat.: B123, 223-231.
- [8] Nacheva, P., Armenta, Vigueros, L. y Camperos, E., 1998. *Tratamiento de efluentes del proceso de curtido al cromo*. <http://www.cepis.org.pe/bvsaidis/aresidua/peru/mextar016.pdf>, (Junio, 2009)
- [9] Selvi, K., Pattabhi, S. y Kadirvelu, K., 2001. *Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon*. Biores. Technol.: 80, 87-89
- [10] Villegas, A., 2007. *Aplicación de la rizofiltración al tratamiento de efluentes líquidos cianurados*. Tesis Ingeniería, Quito (Ecuador): Escuela Politécnica Nacional.