

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA SEPARACIÓN DE CROMO (III) DE UN LÍQUIDO CURTIENTE RESIDUAL POR PRECIPITACIÓN, OSMOSIS INVERSA Y ADSORCIÓN

Blanca H. Hintermeyer^{a/b}, Norman A. Lacour^a, Antonio Pérez Padilla^b y Eduardo L. Tavani^a

^a Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CONICET, C.C. 49, (1897) M. B. Gonnet, Argentina

^b Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia de la Universidad Nacional de San Luis, CONICET, C.C. 290, (5700) San Luis, Argentina

RESUMEN

Se estudió la separación del cromo (III) disuelto en un líquido curtierte residual por medio de precipitación con carbonato de calcio, ósmosis inversa con membrana de poliamida y adsorción sobre carbón activado. La totalidad de los ensayos se realizó a escala de laboratorio con un líquido residual obtenido de un único proceso industrial típico de curtido. En una primera etapa, el efluente original se trató mediante tamizado y ultrafiltración a fin de realizar una remoción parcial de grasas y proteínas desnaturalizadas. Con el líquido curtierte residual así tratado se llevó a cabo la separación del cromo (III) por precipitación, ósmosis inversa y adsorción. La eficiencia de la precipitación se determinó tomando en cuenta el contenido de cromo (III) del sobrenadante con el tiempo de reacción y la cantidad de álcali agregada. El comportamiento de la membrana de poliamida usada se estableció por medio del flujo de permeado y del rechazo de cada especie. La valoración de la adsorción comprendió la determinación de las cantidades adsorbidas de cromo (III), sodio, cloruro y sulfato. Bajo las condiciones óptimas establecidas para cada proceso de separación se obtuvieron: por precipitación un sobrenadante con menos de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo (III), por ósmosis inversa un permeado con menos de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cromo (III) y por adsorción la retención de $\sim 33 \text{ mg}$ de cromo (III) por gramo de carbón activado. Para concluir, se analizaron las principales características fisicoquímicas de los tres procesos usados para remover el cromo (III) disuelto en el efluente industrial.

INTRODUCCION

La separación del cromo (III) disuelto en un líquido curtierte residual y el posterior vertido del efluente tratado son actividades complementarias del proceso industrial propiamente dicho que demandan una atención muy importante del sector productivo [1-5]. Las regulaciones técnicas para el vertido de efluentes líquidos que contienen cromo varían de acuerdo con su estado de oxidación y en todos los casos son muy exigentes. Esta situación se debe a que bajo determinadas condiciones del medio ambiente se produce la transformación del cromo (III) a cromo (VI) [6-9] y que el cromo (VI) tiene efectos adversos para la salud humana [10]. Si bien el líquido curtierte residual tiene cromo únicamente en forma trivalente ya que el proceso de curtido no genera cromo (VI), la posible oxidación del elemento metálico ha servido de argumento para calificar a dicho efluente como riesgoso.

Los procesos que posibilitan disminuir hasta un valor aceptable el contenido de cromo (III) del líquido curtierte residual son: precipitación, ósmosis inversa (OI) y adsorción. La precipitación de cromo (III) se realiza con cierta frecuencia en las curtiembres. Las sustancias (álcalis) que se utilizan más habitualmente para realizar la precipitación son: hidróxido de calcio, hidróxido de sodio y óxido de magnesio. El efluente líquido se calienta a $60-90 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego del agregado de la sustancia alcalina se mantiene con agitación a un pH de $7,0-9,0$. Con esta metodología se obtiene un sobrenadante virtualmente libre de cromo (III) pero con abundante cloruro de calcio

(sodio/magnesio) y un precipitado de hidróxido de cromo (III) que puede contener impurezas provenientes de diversos orígenes.

El álcali agregado determina la formación de productos de reacción que pueden afectar la posterior reutilización del cromo (III). Cuando la precipitación se lleva a cabo con hidróxido de calcio (carbonato de calcio), el sulfato presente en el líquido curtiente residual se combina con el catión agregado y de esta manera se produce la formación de sulfato de calcio. El anión del ácido orgánico mono/dicarboxílico, que fuera inicialmente agregado como complejante del cromo (III), también reacciona con el álcali. Ambos productos de reacción junto a las grasas y proteínas desnaturalizadas, sustancias que se desprenden de la piel en cantidades significativas durante el curtido propiamente dicho, son las principales impurezas que coprecipitan con el cromo (III) [11-13]. Como una alternativa para disminuir la contaminación del cromo (III) precipitado, se realizaron ensayos que demostraron la viabilidad de separar por ultrafiltración las grasas y sustancias proteínicas antes de agregar el álcali [12].

El análisis de trabajos recientes acerca de la separación de cromo (III) por OI [14-18] mostró algunas ventajas operativas significativas con relación a la precipitación con álcalis. La OI es un proceso en el cual se aplica una presión como fuerza impulsora y se usa una membrana semipermeable capaz de retener especies de bajo peso molecular. Una membrana semipermeable es un film delgado que separa dos fases y que actúa como una barrera selectiva para el transporte de masa. Dicho transporte de masa se realiza por medio de una fuerza impulsora que permita revertir la tendencia natural del disolvente de pasar desde una solución más diluida a otra más concentrada. La fase que pasa a través de la membrana se llama "permeado" y contiene agua con muy poca cantidad de sales disueltas. En tanto, la fase que no pasa a través de la membrana se llama "concentrado" y contiene la casi totalidad de las sales disueltas [19-22].

La acumulación de proteínas sobre la superficie de la membrana tiene efectos adversos sobre el flujo de permeado. Una cierta concentración de proteínas en la alimentación origina la formación de una capa de moléculas rechazadas sobre la superficie de la membrana (capa de gel). Dicha capa de gel agrega una resistencia adicional al transporte de masa a través de la membrana y como consecuencia disminuye el flujo de permeado [23-24]. Para evitar este inconveniente se debe realizar la separación previa de proteínas de la alimentación. Una separación superior al 80% de las sustancias proteínicas contenidos en el líquido curtiente residual fue obtenida por filtración y ultrafiltración [14-15].

La adsorción es un proceso por el cual un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido (adsorbente). Cuando la adsorción se usa para la remoción de sustancias disueltas en un medio líquido se obtienen resultados aceptables con adsorbentes sólidos de elevada superficie específica. La sustancia soluble se acumula en la superficie del adsorbente sólido a partir del líquido que lo rodea. Se origina así un cambio en la concentración de algunos constituyentes del sistema por efecto de dicha transferencia de masa entre ambas fases. Durante el tratamiento del líquido curtiente residual, el cromo (III) se mueve desde el medio líquido a la superficie del sólido a través de la respectiva interfase. Para realizar la adsorción no es necesario agregar ningún reactivo.

La separación de cromo (III) por adsorción se realizó hasta el presente sólo a escala de laboratorio, lográndose resultados aceptables con varios adsorbentes: zeolita sintética en su forma sódica [25], carbón activado [26] y esmectita (arcilla natural) [27]. Los ensayos se hicieron empleando soluciones preparadas con nitrato de cromo (III) nohidratado ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) para la zeolita sintética y el carbón activado, en tanto se usó un líquido curtiente residual para la esmectita. La mayor adsorción fue obtenida con la zeolita sintética en contacto con una solución cuya concentración fue de 260 mg L^{-1} de cromo (III). A pesar del mayor rendimiento de la zeolita sintética, se consideró apropiado analizar el comportamiento del carbón activado por tratarse de un adsorbente ampliamente usado en aplicaciones del medio ambiente [28].

La comparación cuantitativa de los procesos de separación de cromo (III) debe ser hecha con un único líquido curtiente residual. La presencia de otras sustancias en solución puede originar

interacciones entre las diversas especies presentes en cada caso que cambian el comportamiento fisicoquímico del sistema. En consecuencia, la comparación realizada usando diferentes soluciones tiene errores inherentes y puede servir sólo como una referencia cualitativa. De acuerdo con los hechos mencionados, el propósito de este trabajo fue estudiar la separación de cromo (III) a partir de un mismo líquido curtiembre residual por medio de precipitación con carbonato de calcio, OI con membrana de poliamida y adsorción sobre carbón activado.

PARTE EXPERIMENTAL

El líquido residual fue obtenido de un proceso industrial típico de curtido. Se estableció que por medio de una operación combinada de filtración (tamices N° 200 y 325) seguida de ultrafiltración (filtro Pellicon Cassette con membrana de polisulfona PTHK00005 de 100.000 NMWL) se reducía considerablemente el contenido de grasas y proteínas desnaturalizadas del efluente. El análisis químico del líquido curtiembre residual obtenido con este tratamiento previo se muestra en la Tabla 1.

La precipitación del cromo (III) se realizó mediante el agregado de carbonato de calcio comercial (Anedra, artículo 6452) a 0,5 L del líquido curtiembre residual. El álcali se agregó en forma casi inmediata una vez que el efluente se encontraba calefaccionado a ~80 °C y se mantenía una agitación bastante enérgica. Bajo estas condiciones, la duración de cada ensayo fue de 2, 6 y 10 h. La cantidad estequiométrica de carbonato de calcio ($r= 1,00$) que se necesitaba para obtener la precipitación completa del cromo (III) se calculó sobre la base de la composición química del efluente. Se agregaron tres cantidades diferentes de álcali ($r= 0,75$; 1,00 y 1,25) para cada tiempo. Una vez que se finalizó la precipitación, el sobrenadante fue separado de la fase sólida por filtración con papel Whatman 40. Los precipitados obtenidos se secaron a temperatura ambiente para su análisis químico.

Los ensayos de OI se hicieron con un equipo Osmo Econopure 19E-HR500 con membrana de poliamida Osmo 192-HR (alto rechazo) de arrollamiento en espiral, superficie de 1,68 m² y operable entre pH= 2,0 y 12,0. Las características de diseño del equipo usado permitieron trabajar con una presión transmembrana máxima de 1,5 MPa y con un caudal de reciclo de 300 L h⁻¹. Se trataron 24 L del líquido curtiembre residual con bajo contenido de grasas y proteínas desnaturalizadas empleando 1,5 MPa a 25-32 °C. El comportamiento de la membrana se estableció a partir del flujo de permeado (J) y del rechazo (R) de los componentes mayoritarios del sistema. Para valorar ambos aspectos, se extrajeron 10 muestras de permeado de 1,8 L y 10 muestras de concentrado de 0,075 L (alícuotas elegidas arbitrariamente). Se analizó la totalidad de las soluciones para determinar las concentraciones de cromo (III), sodio, cloruro y sulfato. La caracterización se completó con la medición del pH de cada alícuota de permeado y los respectivos concentrados.

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

componente	g L ⁻¹
cloruro	9,57
sulfato	10,36
sodio	11,10
cromo (III)	1,09
grasas	0,20
proteínas	0,40

La limpieza de las membranas de UF y OI se hizo con agua libre de sales así como de cloro, solución de H₃PO₄ a pH 2,0-2,5, solución de NaOH a pH 11,0-11,5 y solución de lauril sulfato de sodio 0,001 p/p. La operación de limpieza se finalizó cuando se recuperó el flujo inicial de permeado usando agua destilada como alimentación.

La determinación de la isoterma de adsorción sobre carbón activado se realizó con soluciones que tenían diferente contenido de cromo (III). Por dilución del efluente original, se prepararon soluciones acuosas con diferente contenido del catión sin cambiar la proporción de los restantes constituyentes del sistema: 1,75 (A); 3,50 (B); 5,00 (C); 7,50 (D); 10,00 (E); 15,00 (F); 25,00 (G), 40,00 (H) y 62,89 meq L⁻¹ de cromo (III) (I: efluente original). Como material adsorbente se usó carbón activado comercial (Anedra, artículo 6494). Sus principales características fisicoquímicas fueron: 573 m² g⁻¹ de superficie específica BET-N₂, 1,58 cm³ g⁻¹ de volumen de poros y un contenido de 5,18% de cenizas (material no combustible). El carbón activado fue lavado con agua destilada y secado en estufa a 105 °C durante 24 h.

El material adsorbente fue dispersado en agua destilada (5% p/p) y en estas condiciones se agregó lentamente a las soluciones A-I. En todos los ensayos, la proporción carbón activado/solución acuosa fue 2,5 g L⁻¹. Estas suspensiones fueron agitadas y mantenidas a temperatura constante (30 °C) durante 60 min. Transcurrido el tiempo de contacto, el adsorbente fue separado de la correspondiente solución de equilibrio por filtración con papel Whatman 40. Luego, el adsorbente se lavó con agua destilada para remover el exceso de electrolitos y sales solubles. Los sólidos así obtenidos fueron secados en estufa a 105 °C para su análisis químico.

La caracterización fisicoquímica de las fases líquidas se realizó por análisis químico y medición de pH. La caracterización fisicoquímica del cromo (III) separado como fase sólida se llevó a cabo por análisis químico, análisis por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD) y análisis térmico gravimétrico (ATG).

Los análisis químicos fueron hechos por volumetría, gravimetría y absorción/emisión atómica (AA/EA). Los análisis por AA/EA se realizaron con un instrumento Jarell Ash. El pH fue medido con un pH-metro Orion 720-A con electrodo Ross 81. Los análisis por DRX se llevaron a cabo con un equipo Philips 3 kW X'Pert, usando radiación K α de Cu y filtro de Ni. Los análisis térmicos (ATD y ATG) fueron hechos simultáneamente en un equipo Netzsch STA 409, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Las muestras se colocaron en crisoles de platino, se usó α -Al₂O₃ (α -alúmina) como sustancia de referencia y los ensayos se hicieron en atmósfera dinámica de nitrógeno con una velocidad de flujo de 0,013 L min⁻¹. Las mediciones de superficie específica BET se realizaron con un equipo Micromeritics Accusorb 2100E, mediante adsorción de nitrógeno. El volumen de poros fue determinado con el porosímetro Carlo Erba, modelo Porosimeter 2000, por intrusión de mercurio.

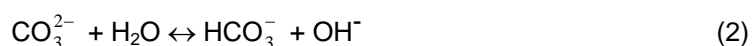
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Precipitación con carbonato de calcio

La reacción entre el carbonato de calcio y una sustancia ácida ocurre con desprendimiento de dióxido de carbono



De esta forma, cuando el carbonato se agrega al líquido curtiende residual se produce su reacción con los protones (hidronios) del medio y el correspondiente aumento de pH. El exceso de CO₃²⁻ que permanece en el líquido curtiende residual se combina con agua y resulta una reacción ligeramente básica de la fase líquida como se muestra en la ecuación (2). Seguidamente, los hidroxilos formados durante la hidrólisis se combinan con el cromo (III) y producen la precipitación del catión.



Los sobrenadantes obtenidos bajo diferentes condiciones operativas tenían contenidos de sodio, cloruro y sulfato similares a los del líquido curtiende residual. Para un sobrenadante típico, tal como el obtenido a un tiempo de reacción de 10 h y cantidad estequiométrica de

álcali $r = 1,00$, las referidas concentraciones fueron: $10,47 \text{ g L}^{-1}$ de sodio, $9,50 \text{ g L}^{-1}$ de cloruro y $9,74 \text{ g L}^{-1}$ sulfato. El cromo (III) fue el único componente del sistema que cambió su concentración en forma sustancial durante la precipitación. La variación del contenido de cromo (III) del sobrenadante con el tiempo de reacción para la cantidad estequiométrica de álcali $r = 1,00$ se muestra en la Figura 1(a) y con la cantidad de álcali agregada para un tiempo de reacción constante de 10 h se muestra en la Figura 1(b).

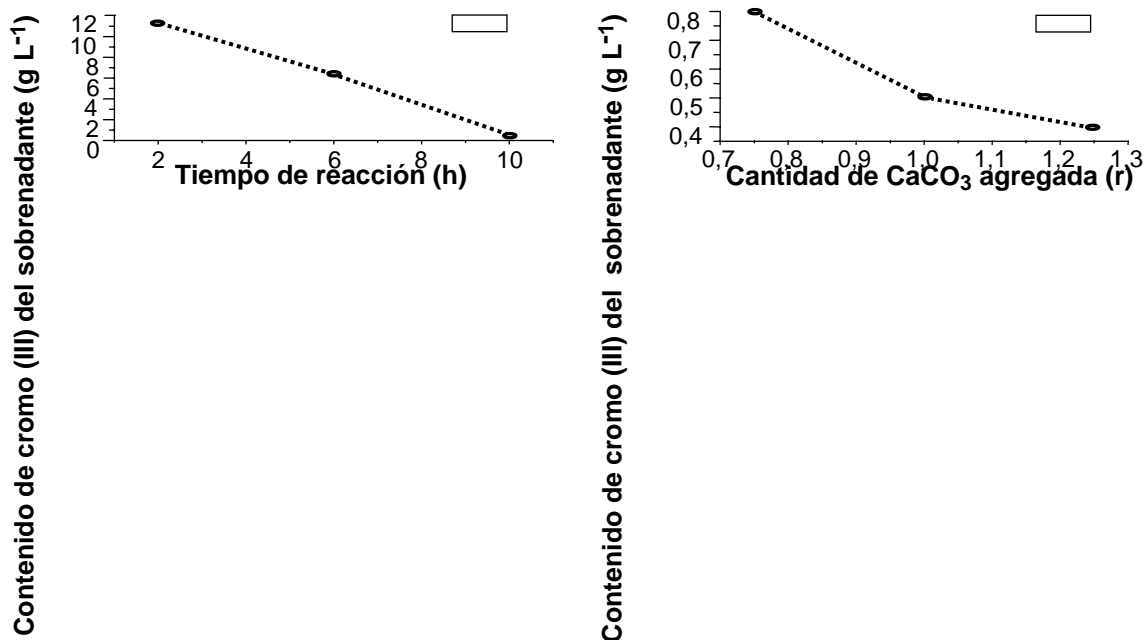


Figura 1. Contenido de cromo (III) del sobrenadante como una función del tiempo de reacción para $r = 1,00$ (a) y de la cantidad de álcali agregada para $t = 10 \text{ h}$ (b)

En la Figura 1(a) se observa que una disminución significativa del contenido de cromo (III) del sobrenadante se logra con un tiempo de reacción prolongado. Como una alternativa para acortar el tiempo de reacción, se puede aumentar la proporción álcali-efluente (Figura 1(b)). En este caso, se estableció que se producía una mayor coprecipitación de calcio a medida que aumentaba la cantidad de álcali agregada. La composición química de dos precipitados obtenidos a 4 h con agregados de álcali $r = 0,75$ y $1,25$ ilustra dicho comportamiento (Tabla 2). El análisis por DRX de ambos precipitados permitió identificar la presencia de sulfato de calcio como única sustancia cristalina. La pérdida de peso (pdp) obtenida por ATG a 175 °C fue $\sim 25\%$ p/p. De acuerdo con las características de los respectivos ATD, dicha pdp correspondería al agua que aún permanece en la muestra después del secado realizado a temperatura ambiente y al agua de hidratación.

Tabla 2. Análisis químico de dos precipitados de cromo (III) obtenidos durante un tiempo de reacción de 4h con el agregado de $r = 0,75$ y $1,25$ de CaCO_3

componente	4h y $r=0,75$ % p/p	4 h y $r=1,25$ % p/p
cloruro	3,34	4,56
sulfato	24,05	24,15
sodio	1,81	1,85
cromo (III)	14,22	14,11
calcio	3,77	5,58

La precipitación que conduce a la separación del cromo (III) se realizó por medio de reacciones químicas sucesivas. Es por ello que la selección de las variables operativas (proporción: álcali-efluente y tiempo de reacción) determinan el comportamiento del sistema. El álcali no se recupera al final del proceso, por lo que se debe disponer de una provisión continua de dicha materia prima. Se trata de una diferencia fundamental con relación a la separación por ósmosis inversa y por adsorción. En ambos procesos de separación no se requiere el uso de ningún reactivo químico.

Ósmosis inversa con membrana de poliamida

El flujo de permeado (J) es la velocidad de transporte del solvente (agua) por unidad de superficie de membrana ($L m^{-2}h^{-1}$) y su valor fue calculado con la ecuación

$$J = \frac{V}{tS} \quad (3)$$

donde: V (L) es el volumen de permeado que pasa a través de la membrana durante un tiempo t (h) y S es la superficie efectiva de la membrana ($1,68 m^2$). Para el cálculo de cada valor del J se midió el tiempo requerido para obtener $V = 1,8 L$ de permeado. El cálculo del J con esta metodología no considera el volumen de permeado obtenido en mediciones anteriores y su probable efecto sobre el ensuciamiento de la membrana. Para tomar en cuenta esta situación, cada valor de J_n se expresó como una función del volumen total de permeado obtenido hasta esa medición ($V_{permeado} = V_1 + V_2 + \dots + V_n$). Durante el tratamiento de los 24 L del líquido curtiende residual se hicieron 10 determinaciones del flujo de permeado. El volumen total de permeado obtenido después de la última medición fue de 18 L ($10 \times 1,8L$) y representa el 75% del volumen inicial del efluente. En la Figura 2 se muestra la evolución del J como una función del volumen de permeado.

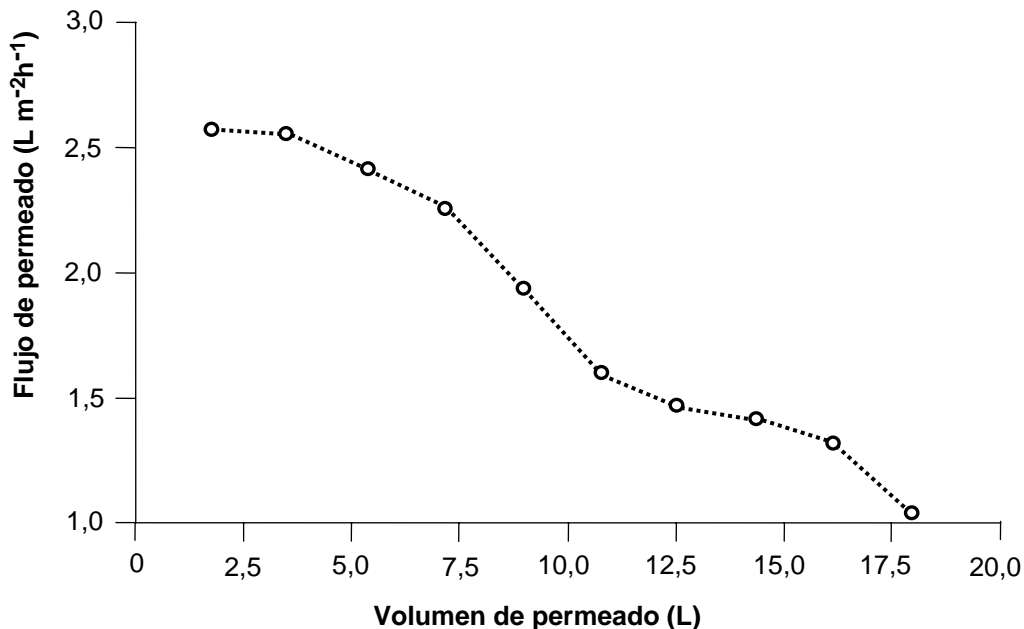


Figura 2. Variación del flujo de permeado como una función del volumen de permeado

El flujo de permeado fue bajo y decreció irregularmente durante el ensayo. La mayor disminución se observó cuando el volumen de permeado varió entre 7,2 y 10,8 L ($2,26 - 1,59 L m^{-2}h^{-1}$), mientras que los otros valores del flujo mostraron cambios menores. Con el propósito de verificar que la disminución del J se debía al ensuciamiento de la membrana, se reemplazó

el concentrado por agua destilada sin realizar otras modificaciones del sistema. Bajo estas condiciones, se determinó que el flujo de agua destilada fue cerca de 2 veces inferior al valor determinado al inicio del tratamiento por OI. La recuperación del flujo de permeado se logró luego de realizar la limpieza química de la membrana.

Las membranas no son perfectamente semipermeables, hecho que facilita el pasaje de soluto desde el concentrado al permeado. Consecuentemente, el permeado puede tener un contenido de iones superior al esperado. El rechazo (R) es el cambio relativo de la concentración de soluto desde la alimentación al permeado y para cada especie *i* se determinó de acuerdo con la expresión

$$R_i (\%) = \left(1 - \frac{C_{pi}}{C_{ci}}\right) 100 \quad (4)$$

donde: C_{pi} es la concentración de la especie *i* en el permeado (g L^{-1}) y C_{ci} es la concentración de la misma especie en el concentrado (g L^{-1}). El rechazo de una especie química durante el tratamiento por OI es una función tanto de la afinidad química de los constituyentes de la solución (solutos y solvente) respecto de la membrana así como de la interacción entre solutos y solvente. El contenido de una especie en el concentrado y su transporte a través de la membrana varían con la cantidad de permeado obtenido. Acorde con estos hechos, se determinó el rechazo del cromo (III), sodio, cloruro y sulfato como una función del volumen de permeado. En la Tabla 3 se indica el rechazo para las alícuotas 1 (inicio del tratamiento; 1,8 L), 5 (mitad del tratamiento: 9,0 L de permeado) y 10 (final del tratamiento: 18 L de permeado).

El cromo (III) fue el componente del sistema que presentó el rechazo más alto y casi no cambió con el volumen de permeado. El rechazo del SO_4^{2-} fue muy importante y su variación con el volumen de permeado adquirió cierta relevancia al final del tratamiento. Los iones monovalentes tuvieron el rechazo más bajo entre los cuatro componentes del sistema que se analizaron y su variación con el volumen de permeado fue más importante para el Cl^- que para el Na^+ .

Tabla 3. Rechazo del cromo (III), sodio, cloruro y sulfato para tres alícuotas del tratamiento por OI

rechazo alícuota	Cl^- (%)	SO_4^{2-} (%)	Na^+ (%)	Cr^{3+} (%)
1	68,90	98,01	85,55	99,97
5	45,09	96,56	70,08	99,92
10	21,41	92,68	67,02	99,81

Adsorción sobre carbón activado

Una isoterma de adsorción describe la relación existente entre la cantidad adsorbida de una sustancia y su concentración de equilibrio a temperatura constante. La Figura 3 muestra la isoterma de adsorción de cromo (III) sobre carbón activado comercial a 30 °C. Dicha isoterma describe un comportamiento irregular con la concentración del catión en la solución de equilibrio. En la primera parte de la curva se observa un rápido crecimiento de la cantidad de cromo (III) retenida por el carbón activado a medida que aumenta su concentración de equilibrio. En tanto, en la segunda parte de la curva (solución de equilibrio más concentrada) se revierte la tendencia del crecimiento y resulta una disminución del cromo (III) adsorbido. Para valorar este comportamiento se midió el pH de las sucesivas alícuotas A-I antes y después de cada adsorción (Tabla 4).

El aumento del pH de las soluciones de equilibrio con relación a las correspondientes soluciones iniciales constituye una evidencia experimental de que además de la adsorción de cromo (III) se produjo una disminución de la concentración de protones (hidronios) del medio líquido. La disminución de la concentración de protones de dicho medio líquido se debería a su adsorción sobre la superficie del carbón activado. A pesar de que las soluciones de equilibrio A-

E tenían un pH elevado no se observó la precipitación de cromo (III) luego de finalizar los respectivos ensayos de adsorción.

El ácido fórmico (HCOOH) fue el agente complejante agregado en el proceso de curtido del cual provino el líquido curtiente residual usado en el presente trabajo. Este ácido orgánico monocarboxílico tiene un grado de disociación muy importante a $\text{pH} > 6,0$ ($K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$). El referido estado de disociación favorece su intercambio con el agua que estaba inicialmente presente como ligando en el ión complejo de cromo (III). Los complejos formados con el anión HCOO^- son bastante estables y su vida media es superior a 6 h cuando también se encuentra presente el anión sulfato como puente entre dos cromo (III) [1, 5]. Como consecuencia de dicha estabilidad no se produjo una precipitación rápida del catión como sería esperable a tales valores de pH. Luego de mantener en reposo la totalidad de las soluciones de equilibrio durante 7 días, se observó que la formación de precipitados de cromo (III) ocurría en las cinco muestras de mayor pH (A-E).

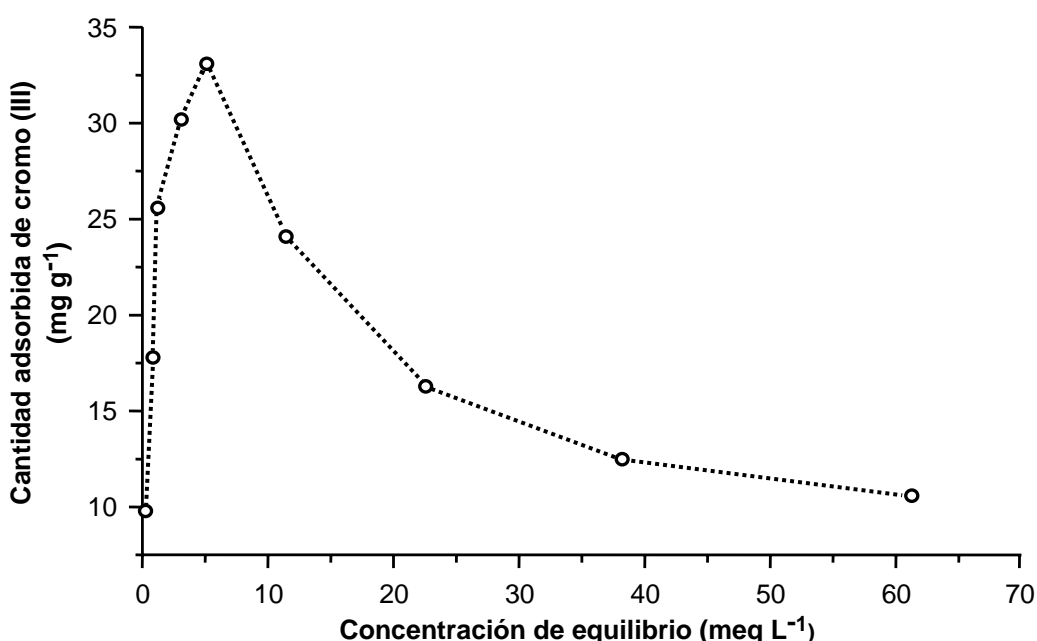


Figura 3. Isoterma de adsorción de cromo (III) a 30 °C sobre carbón activado comercial

A medida que aumenta el pH del medio líquido se favorece la inserción de grupos hidroxilos en el ión complejo de cromo (III) por medio de una sustitución de ligandos. La sustitución de ligandos se conoce como desprotonación y desde un punto de vista estricto comprende la descomposición de una molécula de agua del ión complejo en un hidroxilo y en un protón. El hidroxilo permanece como ligando del ión complejo, mientras que el protón es liberado al medio líquido. En general, la referida formación de hidroxilos es bastante rápida y tales grupos actúan como puentes hidroxilo entre dos cationes centrales de cromo. A medida que prosigue dicho intercambio de ligandos se produce la formación de un precipitado de cromo (III) [1, 5].

La sustitución del agua que coordina al cromo (III) por formiato o hidroxilo deriva en el cambio de la carga eléctrica del ión complejo [1]. Dicha sustitución adquiere relevancia ya que la adsorción de cationes sobre carbón activado responde a un mecanismo de atracción electrostática [29]. En este contexto, al cambiar la carga eléctrica del ión complejo se modificaría la cantidad adsorbida de cromo (III). Una concentración alta de protones (pH bajo) impide la disociación del ácido fórmico y la desprotonación del ligando agua (principio de Le'Chatelier). Luego, se puede asumir que los cambios estructurales que se produjeron en las soluciones de equilibrio de mayor acidez (E-I) fueron irrelevantes. Al mismo tiempo, la creciente

acidez de dichas soluciones de equilibrio determina una mayor adsorción de H^+ y la correspondiente disminución (desplazamiento por competición) de la adsorción de cromo (III). Ambos hechos, estarían indicados en la segunda parte de la isoterma en que disminuyó la cantidad adsorbida con el aumento de la concentración de equilibrio.

La adsorción de sodio, sulfato y cloruro se determinó en la totalidad de las muestras de carbón activado. En la Tabla 5 se muestran las cantidades de cada especie iónica que fueron retenidas en las muestras A (menor concentración de cromo (III) en la solución de equilibrio), E (máxima adsorción de cromo (III) e I (mayor concentración de cromo (III) en la solución de equilibrio). Para cada alícuota se incluyó la adsorción de cromo (III) como valor de referencia. La superficie del carbón activado y el anión sulfato tienen carga eléctrica negativa, por lo que se debería producir un fenómeno de repulsión (adsorción despreciable). Sin embargo, se estableció que la adsorción de sulfato fue significativa y mostró una variación con su concentración de equilibrio similar a la del cromo (III). Por otra parte, se debe tener en cuenta que el anión sulfato es una especie presente en el medio líquido que también puede ingresar al ión complejo de cromo (III). Conforme con estas consideraciones, se supuso que el anión sulfato forma parte de iones complejos con carga neta positiva y que dichas especies catiónicas participan en la adsorción sobre la superficie del carbón activado.

Tabla 4. pH de las soluciones antes (inicial) y después (equilibrio) de cada ensayo de adsorción realizado a 30 °C

solución	pH solución	
	inicial	equilibrio
A	3,96	7,67
B	3,72	7,14
C	3,69	6,89
D	3,67	6,27
E	3,65	5,58
F	3,63	5,21
G	3,55	4,83
H	3,50	4,39
I	3,42	4,00

Uno de los constituyentes mayoritarios del líquido curtiembre residual fue el dímero con dos puentes hidroxilo y un puente sulfato. La proporción de cromo (III) y sulfato ($Cr: SO_4^{2-}$) presente en dicha especie iónica resulta 1,08 (104:96). El cálculo de la misma proporción a partir de las cantidades adsorbidas de cromo (III) y sulfato podría aportar nuevos indicios acerca de los iones complejos que interactúan con el carbón activado. La proporción $Cr:SO_4^{2-}$ adsorbida sobre carbón activado fue: 4,26 (9,8:2,3) para la solución A; 3,28 (33,1:10,1) para la solución E y 1,16 (10,6:9,1) para la solución I. Dichos valores muestran que se produjo un cambio significativo en la composición de los iones complejos retenidos por el adsorbente. De esta manera se podría sugerir que a medida que aumenta el pH de las soluciones de equilibrio se desplazaría al anión sulfato que coordina al cromo (III) del ión complejo adsorbido sobre carbón activado.

La cantidad adsorbida de sodio fue despreciable en la totalidad de las muestras de carbón activado. La diferente adsorción de cromo (III) y sodio fue explicada a partir de la densidad de carga eléctrica superficial de cada ión complejo presente en el medio líquido (carga eléctrica del catión/superficie externa del ión complejo, coulombs nm^{-2}). Por medio de estudios específicos se estableció que a bajo pH el ión complejo de cromo (III) se adsorbía parcialmente deshidratado (con menos moléculas de agua que en el ión complejo soluble) [30]. Basándose en tal mecanismo de interacción, la fijación del dímero de cromo (III) se llevaría a cabo por medio de una sustitución parcial del ligando agua del catión por la carga eléctrica negativa del carbón activado.

Cada cromo (III) del dímero con dos puentes hidroxilo y un puente sulfato tiene una carga eléctrica positiva +1 ($1,60 \cdot 10^{-19}$ coulombs) [1] y su separación de la superficie del adsorbente podría ser considerada como equivalente al radio del catión deshidratado 0,053 nm. En tanto, el catión sodio tiene una carga eléctrica +1 ($1,60 \cdot 10^{-19}$ coulombs) y el radio del catión deshidratado es de 0,098 nm [31]. Como resultado de la comparación de estos valores, se puede decir que la densidad de carga eléctrica superficial del cromo (III) ($\sim 4,53 \cdot 10^{-18}$ coulombs nm^{-2}) triplica con exceso a la del sodio ($\sim 1,32 \cdot 10^{-18}$ coulombs nm^{-2}). Esta diferencia de densidad de carga eléctrica superficial podría usarse como argumento para justificar la mayor adsorción de cromo (III) sobre carbón activado.

La cantidad adsorbida de cloruro fue muy similar a la de sodio. Si se tiene en cuenta que la carga eléctrica superficial del carbón activado es negativa, se puede suponer que la única interacción posible del adsorbente es con cationes. Como consecuencia de la adsorción de sodio resultaría una compensación parcial de la carga superficial y la retención del cloruro se produciría por medio de una asociación con dicho catión. La presencia de sales solubles de sodio en el carbón activado fue descartada ya que el adsorbente fue lavado con agua destilada antes de hacer cada análisis químico.

Aún cuando el líquido curtiembre residual tiene un contenido bastante bajo de grasas y proteínas desnaturalizadas (Tabla 1), se consideró conveniente analizar si la adsorción de cromo (III) sobre carbón activado depende de las referidas sustancias orgánicas. Para este propósito se determinó la adsorción del catión a partir de una solución que contenía $1,11 \text{ g L}^{-1}$ de cromo (III) y $1,20 \text{ g L}^{-1}$ de grasas y proteínas desnaturalizadas (composición del efluente en una etapa intermedia de la ultrafiltración). La cantidad adsorbida de cromo (III) bajo estas condiciones fue de $11,9 \text{ mg g}^{-1}$, hecho que marca la escasa relevancia de las grasas y proteínas desnaturalizadas en la adsorción del catión.

Tabla 5. Cantidades adsorbidas de sulfato, sodio, cloruro y cromo (III) sobre carbón activado, expresadas en mg por g de adsorbente

carbón activado	SO_4^{2-} (mg g^{-1})	Na^+ (mg g^{-1})	Cl^- (mg g^{-1})	Cr^{3+} (mg g^{-1})
A	2,3	0,5	0,4	9,8
E	10,1	0,5	0,6	33,1
I	9,1	0,7	0,9	10,6

CONCLUSIONES

El contenido de grasas y proteínas desnaturalizadas del líquido curtiembre residual se redujo considerablemente por tamizado y ultrafiltración.

Los diversos aspectos que afectan la separación del cromo (III) disuelto en el efluente parcialmente desprovisto de grasas y proteínas desnaturalizadas se analizaron mediante precipitación con carbonato de calcio, OI con membrana de poliamida y adsorción sobre carbón activado.

La precipitación de cromo (III) fue superior a 99,95% y el contenido final del catión en el líquido sobrenadante fue inferior a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Asimismo, en dicho líquido sobrenadante se mantenían casi sin cambios las concentraciones de sodio, cloruro y sulfato.

El rechazo (separación) de cromo (III) en OI con membrana de poliamida varió entre 99,97% (inicio del tratamiento) y 99,81% (final del tratamiento), obteniéndose un contenido promedio del catión en el permeado inferior a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Con un rendimiento menor que para el cromo (III), también se produjo una remoción bastante apreciable de las restantes especies iónicas presentes en el permeado. En orden creciente, la remoción fue: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^-$. El principal inconveniente de OI fue la rápida disminución del flujo de permeado, hecho que se debería al ensuciamiento de la membrana.

La adsorción máxima de cromo (III) sobre carbón activado fue de $33,1 \text{ mg}$ del catión por gramo de adsorbente, mientras que las restantes especies iónicas permanecieron sin mayores

cambios en la solución de equilibrio. De acuerdo con la adsorción máxima determinada para el cromo (III), se necesitaría más de 30 g de carbón activado para llevar cabo el tratamiento de cada litro del líquido curtiembre residual utilizado en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. D. Squarisi (Universidad Tecnológica Nacional) por el suministro del líquido curtiembre residual y al Laboratorio de Análisis Químico del Centro de Investigación y Desarrollo del Cuero por la determinación de grasas y proteínas desnaturalizadas. Este trabajo fue parcialmente financiado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

REFERENCIAS

1. E. Heidemann, *Fundamentals of leather manufacture*, Eduard Roether KG, Darmstadt, 1993.
2. K.T.W. Alexander, D.R. Corning, N.J. Cory, V.J. Donohue and R.L. Sykes, *Environmental & safety issues-clean technology and environmental auditing*, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 76, 17-23, 1992.
3. F.H. Rutland, *Environmental compatibility of chromium-containing tannery and other leather product wastes and land disposal sites*, *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 86, 364-375, 1991.
4. B.G.S. Prasad, *Treatment and disposal of waste water for a tannery processing wet-blues to suede*, *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 86, 87-92, 1991.
5. K.J. Bienkiewicz, *Physical chemistry of leather making*, R.E. Krieger Publishing Co., Florida, 1983.
6. R. Milacic and J. Stupar, *Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste- and sewage sludge-amended soils*, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 506-514, 1995.
7. L.E. Eary and D. Rai, *Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide*, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1187-1193, 1987.
8. G. Schmid and W. Pauckner, *Verhalten von chromsalzen und chromschlamm in verschiedenen böden hinsichtlich oxidation und löslichkeit*, *Das Leder*, 35, 165-171, 1984.
9. R. Bartlett and B. James, *Behaviour of chromium in soils. III: Oxidation*, *J. Environ. Qual.*, 8, 31-35, 1979.
10. *Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, Chromium*, National Academy of Sciences, Washington D.C., 1974.
11. J.R. Rutkowski, K. Kosinska and M. Urbaniak, *Studies on the application of recovered chromium in chrome tanning*, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 82, 114-116, 1998.
12. C. Fabiani, F. Ruscio, M. Spadoni and M. Pizzichini, *Chromium(III) salts recovery process from tannery wastewaters*, *Desalination*, 108, 183-191, 1996.
13. H. Toprak, *Comparison of efficiencies and costs of chromium recovery methods*, *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 89, 339-351, 1994.
14. R.A. Curvale, N.A. Lacour, A. Pérez Padilla and E.L. Tavani, *Removal of chromium (III) from an industrial effluent using membrane technology*, *Proc. V International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry*, Santiago, Chile, 1, 31-40, 2000.
15. A. Pérez Padilla and E.L. Tavani, *Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis*, *Desalination*, 126, 219-226, 1999.
16. M. Aloy and B. Vulliermet, *Membrane technologies for the treatment of tannery residual floats*, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 82, 140-142, 1998.
17. E. Drioli, *Membrane operations for the rationalization of industrial productions*, *Wat. Sci. Tech.*, 25, 107-125, 1992.
18. M. Galán, C. González, J. Llorens and C. Mans, *Estudio sobre la efectividad de las membranas de ósmosis inversa de poliamida en la recuperación de Cr(III) en curtición*, *Proc. XXI Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies*, Barcelona, España, 2, 557-571, 1991.

19. J.A. Medina San Juan, Desalación de aguas salobres y aguas de mar: ósmosis inversa, Mundi-Prensa, Madrid, 2000.
20. M. Fariñas Iglesias, Osmosis inversa: fundamentos, tecnología y aplicaciones, McGraw-Hill, Madrid, 1999.
21. American Water Works Association, Tratamiento del agua por procesos de membrana, McGraw-Hill, Madrid, 1998.
22. M. Cheryan, Ultrafiltration and microfiltration, Technomic Publishing Co., Lancaster, 1998.
23. P.J.A.M. Kerkhof, New developments in membrane transport phenomena, *Lat. Am. Appl. Res.*, 28, 15-24, 1998.
24. J. Fernández-Sempere, F. Ruiz-Beviá and M.J. Fernández-Torres, The study of concentration polarization in ultrafiltration processes, *Lat. Am. Appl. Res.*, 26, 157-166, 1996.
25. M.A.S.D. Barros, I.F. Araújo Jr., P.A. Arroyo, E.F. Sousa-Aguiar and C.R.G. Tavares, Multicomponent ion exchange isotherms in NaX zeolite, *Lat. Am. Appl. Res.*, 33, 339-344, 2003.
26. R. Leyva-Ramos, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero-Coronado and J. Mendoza-Barron, Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 64-67, 1995.
27. C. Volzone and E.L. Tavani, Chromium (III) adsorption on smectite from a tanning wastewater, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 79, 148-152, 1995.
28. M. D. LaGrega, P. L. Buckingham and J. C. Evans, Hazardous waste management, McGraw-Hill, New York, 1994.
29. F. Rodríguez Reinoso, Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones, Catalizadores y Adsorbentes Iberoamericanos para la Remoción de Metales Pesados de Efluentes Industriales, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Madrid, 25-34, 2000.
30. M.H. Koppelman, A.B. Emerson and J.G. Dillard, Adsorbed Cr(III) on chlorite, illite, and kaolinite: an X-ray photoelectron spectroscopic study, *Clays Clay Miner.*, 28, 119-124, 1980.
31. F.A. Cotton and G. Wilkinson, Química inorgánica avanzada, Editorial Limusa, México, 1999.