

APROVECHAMIENTO DEL CROMO PRESENTE EN EFLUENTES LÍQUIDOS CONTAMINADOS PROCEDENTES DEL CURTIDO DE PIELES COMO AGENTE DE INTERCALACIÓN DE BENTONITAS

D. García-Jiménez⁽¹⁾, E. Oré-Núñez⁽¹⁾, W. Fuentes-López⁽¹⁾, M.A. Vicente⁽²⁾, A. Gil^{(3)*}

⁽¹⁾Laboratorio No Metálicos Facultad de Ingeniería Química,
Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo (Perú)

⁽²⁾Departamento de Química Inorgánica,
Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n, E-37008 Salamanca (España)

⁽³⁾Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos,
Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, E-31006 Pamplona (España)

* correo electrónico: andoni@unavarra.es

Palabras clave: arcillas intercaladas, recuperación efluentes líquidos contaminados, curtido de pieles.

Introducción.

Los efluentes industriales provenientes de las curtidurías son uno de los más complejos en lo que se refiere a su tratamiento debido a la composición y origen de los contaminantes. Los principales vertidos se generan en la zona de adobar y en la tenería (1). En la zona de adobar se realizan las operaciones de curado, descarnado, lavado, remojo, eliminación del pelo, corte a la cal, maceración, piclaje y desengrasado. En la tenería se prepara la piel fina mediante varios procesos. Entre ellos se incluyen el curtido vegetal o con cromo, el raspado y el acabado. El proceso global de curtiduría genera de media 100 m³ de vertidos por 1.000 kg de piel salada y húmeda tratada. Los vertidos se caracterizan por estar calientes, desprender un olor desagradable, presentar un color oscuro, así como elevadas cantidades de materia orgánica (típicamente 1.000 ppm de DBO), sólidos totales (típicamente 8.000 ppm) y restos de sulfuro y cromo (1). El tratamiento de estos efluentes líquidos es difícil, aceptándose

como procedimiento general operaciones de homogeneización, sedimentación y tratamiento mediante fangos activos. El cromo es uno de los componentes más importantes de estos efluentes, ya que casi un tercio del cromo usado en el proceso no se fija durante el curtido. Debido a las propiedades tóxicas del cromo (2), las medidas para la depuración de estos efluentes son cada vez más estrictas y exigentes. Uno de los métodos convencionales sería la precipitación del cromo como hidróxido. Se generaría una corriente de fangos que provocaría problemas ecológicos a la hora de su tratamiento y disposición final. Otra posible ruta alternativa sería intentar recuperar este metal, pudiendo sintetizar nuevos materiales de valor añadido.

Las arcillas laminares intercaladas con polihidroxidaciones metálicas constituyen un grupo muy importante de materiales con una estructura microporosa de dimensiones moleculares. Estos materiales se preparan mediante un proceso de síntesis de varias etapas, la primera de las cuales consiste en el

intercambio de los cationes interlaminares que compensan la carga neta negativa de las láminas de las arcillas esmectíticas por polihidroxidaciones metálicas, y posterior calcinación a una temperatura relativamente alta. La intercalación con los policationes inorgánicos provoca un considerable aumento del espaciado interlaminar de los sólidos intercalados, pudiéndose considerar como precursores de las arcillas apilaradas. Durante el proceso de calcinación, los policationes son transformados en *pilares*, los cuales mantienen separadas las láminas arcillosas de manera permanente. De esta forma se origina un entramado microporoso que presenta una elevada superficie específica, pudiéndose emplear estos sólidos como adsorbentes, catalizadores y soportes de catalizadores. Las características de estos materiales pueden ser modificadas y controladas mediante las condiciones de preparación y más concretamente a través de la naturaleza y del número de policationes intercalados (3). Los polihidroxidaciones metálicas frecuentemente empleados en la síntesis de arcillas intercaladas son los procedentes de la hidrólisis parcial en disolución acuosa de sales de Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} y Zr^{4+} (4-14).

El Cr^{3+} es uno de los pocos cationes, juntamente con el Al^{3+} , que puede hidrolizarse fácilmente dando lugar a una amplia variedad de polioxocaciones. Los polioxocaciones de cromo pueden prepararse por hidrólisis básica de manera muy parecida a como se lleva a cabo la del aluminio (15,16). Las disoluciones acuosas de nitrato de cromo presentan un color azul, que evoluciona hacia tonalidades verdes al provocar la hidrólisis parcial del Cr^{3+} por adición de iones OH^- . Los productos de esta hidrólisis parcial son numerosos y dependen de las condiciones de reacción utilizadas. Se ha descrito la existencia

de especies estables en forma de monómero, dímero, trímero y tetrámeros (17-22), e incluso en forma de hexámero (23). Son varios los grupos de investigadores que han descrito la intercalación de materiales arcillosos con disoluciones de cromo hidrolizadas siguiendo varios métodos. Brindley y Yamanaka (24) fueron los primeros investigadores en intentar la síntesis de arcillas intercaladas con disoluciones de nitrato de cromo parcialmente hidrolizadas empleando NaOH a temperatura ambiente. Los autores observaron un aumento del espaciado basal hasta 16,8 Å, con un colapso de la estructura intercalada generada a una temperatura de 300 °C. En estas mismas condiciones, Carr (25) y Dubbin y col. (26) han intentado explicar las características de los sólidos sintetizados a partir de las especies de cromo que pueden generarse en disolución. Volzone y col. (27-29) en una serie de trabajos han estudiado la influencia de variables como el tiempo y la temperatura de hidrólisis, la razón $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$ y la naturaleza de la arcilla en las propiedades del material intercalado sintetizado. Vicente y col. (30,31) han encontrado que es posible realizar la polimerización conjunta de Al(III) y Cr(III), y que los sólidos pilareados resultantes combinan las propiedades conferidas por ambos elementos, principalmente la buena estabilidad térmica aportada por el Al y la buena actividad catalítica aportada por el Cr, siendo activos en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles. Pinnavaia y col. (32) y Tzou y Pinnavaia (33) propusieron otro método empleando Na_2CO_3 como agente hidrolizante para generar la especie de cromo de intercalación. Estos autores observaron que al aumentar la temperatura de hidrólisis de 25 a 95 °C, aumentaba también el espaciado basal y la estabilidad de las arcillas apilaradas, explicándose debido a la formación de

polímeros de mayor tamaño. Los oligómeros de cromo generados en estas disoluciones han sido identificados mediante estudios empleando EXAFS (34). Este método de síntesis de arcillas apilaradas con cromo ha sido empleado también por otros autores (35-37). Otros investigadores (38-40) han descrito la formación de especies poliméricas de este elemento que contienen ligandos orgánicos, en concreto acetatos, actuando como puentes entre los cationes de cromo. Recientemente, Yoon y col. (41) han propuesto un nuevo método de intercalación de montmorillonita con cromo, basado en la utilización del catión trimérico μ_3 -oxo, tris (di- μ_2 -formiato aquo cromo(III)), $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-HCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, abreviado TCF, formado por redisolución en disoluciones de ácido fórmico de hidróxido de Cr(III) recién precipitado. Los sólidos obtenidos son caracterizados por una gran variedad de técnicas, observándose que la estructura laminar se mantiene hasta una temperatura de 550 °C.

En este trabajo se presenta una ruta para reducir la cantidad de cromo presente en efluentes residuales industriales procedentes de una empresa dedicada al curtido de pieles. Para ello, se tratan los efluentes mencionados con disoluciones que contienen hidróxido sódico y ácido fórmico, y se ponen en contacto con dos bentonitas naturales procedentes del Valle del Mantaro (Huancayo, Perú). Se consigue que el Cr^{3+} trimerice formando el catión TCF y que éste se intercale entre las láminas de las arcillas. De esta manera, se consigue reducir notablemente el contenido en cromo del efluente, al tiempo que se obtienen materiales arcillosos con valor añadido, útiles en procesos de adsorción y en reacciones catalizadas.

Parte experimental.

Las aguas residuales estudiadas fueron obtenidas de la etapa de curtido al cromo de la empresa *Artesanía San Pedro Curtido de Pieles*, ubicada en el distrito de San Pedro de Saño, Provincia de Huancayo, Perú. Se tomaron muestras a diferentes profundidades de los depósitos conteniendo el licor residual que fueron conservadas a bajas temperaturas. La cantidad de cromo total presente se analizó mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-1203 a una longitud de onda de 542 nm.

Para el presente estudio se utilizaron dos muestras de bentonitas naturales del Valle del Mantaro. Las bentonitas Jarpa (J) y Mitopampa (M) fueron proporcionadas por los yacimientos ubicados en los distritos de San Juan de Jarpa y de Chongos Alto, provincia de Chupaca, Perú, respectivamente. La disolución de cromo intercalante se preparó a partir del agua residual del curtido al cromo, teniendo en cuenta la concentración inicial de cromo total. El cromo se precipitó como hidróxido de cromo mediante la adición de una disolución de NaOH 1 M hasta obtener una relación $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$ de 3, agitando continua y vigorosamente. El hidróxido de cromo precipitado se hizo reaccionar con una disolución de ácido fórmico 1 M hasta lograr una relación de 0,05 moles de cromo por cada 8 ml de ácido fórmico añadido (41). Esta disolución se maduró a temperatura ambiente por un periodo de 15 h con constante agitación. Una suspensión acuosa previamente preparada de las arcillas (2 % en peso) se agregó gota a gota y bajo intensa agitación sobre las disoluciones intercalantes. Se realizaron ocho experimentos denominados como X-Y-Z, donde X es la bentonita empleada (J o M), Y es la temperatura de intercalación en °C y Z es el tiempo de intercalación en horas. Así, por ejemplo, M-20-5 quiere indicar que el proceso de intercalación se llevó a cabo empleando la

bentonita Mitopampa, a una temperatura de 20 °C y con un tiempo de contacto de 5 h. Las nuevas suspensiones, tras el periodo de intercalación, se centrifugaron y lavaron con agua desionizada. Los sólidos se secaron en aire durante 3 h a 90 °C, y a continuación se calcinaron durante 4 h a 400 °C, con una velocidad de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación de 5 °C/min. El líquido separado de cada experimento tras el proceso de intercalación fue analizado espectrofotométricamente, como se ha descrito anteriormente, determinando la concentración de cromo total final y el porcentaje de recuperación. La caracterización de los materiales se llevó a cabo por diversas técnicas. La composición química de ambas bentonitas se determinó por análisis químico clásico (42). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó mediante el método basado en la adsorción de azul de metileno (43,44). El estudio mineralógico se realizó a través de los difractogramas de rayos

X obtenidos mediante el método de polvo en un difractor Siemens D-500 a una velocidad de 1°/min desde 2 hasta 60° de 2θ. Los experimentos de adsorción de N₂ se llevaron a cabo a - 196 °C en un equipo volumétrico estático (Micromeritics ASAP 2010). Las muestras se desgasificaron ($p < 10^{-3}$ mmHg) previamente a 100 °C durante 12 h. Las superficies específicas (S_{BET}) se calcularon a partir de la ecuación de B.E.T. en el intervalo $0,05 < p/p^0 < 0,3$ (45-47). Los volúmenes específicos de microporos ($V_{\mu p}$) se estimaron mediante la aplicación de la ecuación propuesta por Dubinin y Radushkevich (DR) (48). Los volúmenes específicos de poros totales (V_{pTotal}) se estimaron a una presión relativa de 0,99.

Resultados y discusión.

Algunas de las características más importantes de las arcillas de partida se presentan en las tablas 1 y 2.

Tabla 1 Características de las bentonitas naturales

	Mitopampa	Jarpa
Mineralogía		
Montmorillonita	89,8 %	62,7 %
Microclina	--	5,9 %
Cuarzo	10,2 %	--
Cristobalita	--	31,4 %
CIC (meq/100g)	100	83
S_{BET} (m ² /g)	65	63
$V_{\mu p}$ (cm ³ /g)	0,033	0,031

Tabla 2 Composición química de las bentonitas naturales

Componente (%)	Mitopampa	Jarpa
SiO ₂	51,76	66,60
Al ₂ O ₃	23,15	12,10
Fe ₂ O ₃	1,93	2,38
CaO	2,67	2,19
MgO	0,77	1,02
Na ₂ O	0,26	0,12
K ₂ O	0,08	0,18
Otros	4,60	3,87
Humedad	14,78	11,54
PPI ¹	5,48	3,70

¹Pérdida por ignición.

Los porcentajes de depuración se determinaron comparando la concentración inicial de cromo en el efluente residual y las concentraciones finales de cromo en las disoluciones resultantes tras el proceso de intercalación. Estos resultados se han incluido en la tabla 3. Como puede observarse, se obtuvo una disminución de la concentración de Cr de 635 ppm (valor en el efluente residual inicial) hasta 4,06 ppm en el proceso más eficaz (muestra M-60-10) y hasta 47,56 ppm en el proceso menos eficaz (muestra M-20-5). En cualquier caso, los porcentajes de depuración fueron siempre superiores al 90 %. Las diferencias observadas entre las dos arcillas empleando las mismas condiciones de intercalación pueden explicarse por la diferente cantidad de montmorillonita en cada una de ellas, claramente superior en la arcilla de Mitopampa, lo que a su vez se traduce en una mayor capacidad de intercambio catiónico (tabla 1). No obstante, debe tenerse en cuenta que éste no es el único factor que condiciona la intercalación de una

arcilla esmectítica, de hecho, siempre se intercala una cantidad de policationes inferior a la necesaria para compensar la CIC. Al aumentar la temperatura de intercalación se incrementa la retención de las especies de cromo, en todos los experimentos aumenta el porcentaje de depuración al emplear 60 °C como temperatura de intercalación. Tomando como ejemplo los experimentos M-20-10 y M-60-10 se observa un incremento del 6 % (de 93,35 % a 99,36 %). Este hecho puede venir determinado porque al aumentar la temperatura de la disolución aumenta el grado de polimerización del cromo, como ha sido descrito por Pinnavaia y col. (32,33), y al aumentar el grado de polimerización se requiere una mayor cantidad de cromo para compensar la carga de la arcilla. El comportamiento observado también puede estar relacionado con un aumento de la velocidad de difusión de los policationes de cromo presentes en la disolución en el espaciado interlamilar del material arcilloso.

Tabla 3 Porcentajes de depuración y concentraciones de Cr finales obtenidos en los ensayos de apilación

Muestra	Depuración (%)	Cr _{final} (ppm)
Mitopampa		
M-20-5	92,51	47,56
M-20-10	93,35	42,23
M-60-5	98,90	6,99
M-60-10	99,36	4,06
Jarpa		
J-20-5	98,18	11,56
J-20-10	95,68	27,43
J-60-5	99,02	6,22
J-60-10	98,84	7,37

Por otro lado, el tiempo de intercalación favoreció la depuración del efluente cuando se empleó como material de intercalación la bentonita Mitopampa, pero en el caso de la bentonita Jarpa se observó el efecto contrario, y comparando, por ejemplo, las muestras J-20-5 y J-20-10, los porcentajes de depuración disminuyeron casi un 3 % (de 98,18 % hasta 95,68 %). Este hecho, que según los resultados obtenidos, no debe estar causado por la disolución sino por las arcillas, puede estar relacionado con la composición mineralógica de cada arcilla, antes comentada. En el caso de la arcilla Mitopampa, que contiene un elevado porcentaje de montmorillonita, el tiempo de intercalación puede suponer un mejor hinchamiento de las láminas arcillosas, mientras que en la muestra de Jarpa, el tiempo de contacto puede suponer la disolución de alguna impureza de la arcilla por el medio ácido aportado por la disolución intercalante.

La forma de las isotermas permite clasificarlas como del tipo II según la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT)

(49). Los valores de las superficies específicas y de los volúmenes microporosos de las muestras se han incluido en la tabla 4, siendo característicos de arcillas laminares intercaladas con hidroxilaciones de cromo (30). En primer lugar, la intercalación de las arcillas de partida con el catión TCF provoca un aumento de las propiedades texturales, en concordancia con el proceso que se está llevando a cabo. En segundo lugar, la tendencia de los valores calculados para las dos arcillas en función de las variables estudiadas, tiempo y temperatura de hidrólisis, concuerda con los resultados de cromo retenido (tabla 3). Para tiempos pequeños de intercalación, la serie de muestras sintetizadas a partir de la arcilla Mitopampa presenta unas características texturales más bajas que las que presentan las muestras sintetizadas con la arcilla Jarpa. Al aumentar el tiempo y la temperatura, las diferencias se reducen claramente.

Tabla 4 Superficies específicas y volúmenes porosos, totales y microporosos, de las muestras naturales y apilaradas

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{μp} (cm ³ /g)	Vp _{Total} (cm ³ /g)
Mitopampa	65	0,033	
M-20-5	92	0,039	0,130
M-20-10	98	0,042	0,146
M-60-5	110	0,047	0,163
M-60-10	134	0,059	0,162
Jarpa	63	0,031	
J-20-5	105	0,045	0,159
J-20-10	100	0,043	0,151
J-60-5	121	0,052	0,152
J-60-10	134	0,059	0,161

Conclusiones.

En este trabajo se ha recuperado el cromo presente en efluentes líquidos contaminados procedentes del curtido de pieles como agentes de intercalación de arcillas, consiguiendo una purificación muy significativa de los mismos. La retención se ha realizado mediante el uso de dos arcillas naturales, las cuales se intercalan con las especies poliméricas de cromo formadas en el efluente. Las arcillas intercaladas así generadas

pueden tener aplicabilidad potencial como adsorbentes y catalizadores, permitiendo ampliar y revalorizar el espectro de aplicaciones de estos materiales.

Agradecimientos.

AG y MAV agradecen la financiación de este trabajo por parte del Ministerio de Ciencia y Tecnología y Fondos FEDER (MAT2003-01255 y MAT2002-03526).

Bibliografía.

1. Nemerow, N.L., Desgupta, A., (1998). *Tratamiento de Vertidos Industriales y Peligrosos*. Díaz de Santos, Madrid.
2. Kirk-Othmer, (1979). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, Ch.G., Seaborg, G.T. John Willey & Sons, Volumen 6, 54-120.
3. Gil, A., Vicente, M.A., Gandía, L.M., (2000). *Micropor. Mesopor. Mater.* 34: 115.
4. Pinnavaia, T.J., (1983). *Science* 220: 365.
5. Figueras, F., (1988). *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 30: 457.
6. Lagaly, G., Beneke, K., (1991). *Coll. Pol. Sci.* 269: 1198.
7. Ohtsuka, K., (1997). *Chem. Mater.* 9: 2039.
8. Clearfield, A., (1998). *Chem. Mater.* 10: 2801.
9. Vaccari, A., (1998). *Catal. Today* 41: 53.
10. Klopogge, T.J., (1998). *J. Porous Mater.* 5: 5.
11. Cheng, S., (1999). *Catal. Today* 49: 303.
12. Gil, A., Gandía, L.M., Vicente, M.A., (2000). *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 42: 145.
13. Ding, Z., Klopogge, T.J., Frost, R.L., Lu, G.Q., Zhu, H.Y., (2001). *J. Porous Mater.* 8: 273.

14. Cool, P., Vansant, E.F., Poncelet, G., Schoonheydt, R.A., (2002). *Handbook of Porous Solids*. Schüth, F., Sing, K.S.W., Weitkamp, J. Wiley-VCH, 1250-1310.
15. Bottero, J.Y., Tchoubar, D., Cases, J.M., Fiessinger, F., (1982). *J. Phys. Chem.* 86: 3667.
16. Fu, G., Nazar, L.F., Bain, A.D., (1991). *Chem. Mater.* 3: 602.
17. Finholt, J.E., Thompson, M.E., Connick, R.E., (1981). *Inorg. Chem.* 20: 4151.
18. Thompson, M., Connick, R.E., (1981). *Inorg. Chem.* 20: 2279.
19. Spiccia, L., Marty, W., (1986). *Inorg. Chem.* 25: 266.
20. Spiccia, L., Steoeckli-Evans, H., Marty, W., Giovanoli, R., (1987). *Inorg. Chem.* 26: 474.
21. Spiccia, L., Marty, W., Giovanoli, R., (1988). *Inorg. Chem.* 27: 2660.
22. Drljaca, A., Anderson, J.R., Spiccia, L., Turney, T.W., (1992). *Inorg. Chem.* 31: 4894.
23. Stünzi, H., Marty, W., (1983). *Inorg. Chem.* 22: 2145.
24. Brindley, G.W., Yamanaka, S., (1979). *Amer. Miner.* 64: 830.
25. Carr, R.M., (1985). *Clays Clay Miner.* 33: 357.
26. Dubbin, W.E., Goh, T.B., Oscarson, D.W., Hawthorne, F.C., (1994). *Clays Clay Miner.* 42: 331.
27. Volzone, C., Cesio, A.M., Torres Sánchez, R.M., Pereira, E., (1993). *Clays Clay Miner.* 41: 702.
28. Volzone, C., (1995). *Clays Clay Miner.* 43: 377.
29. Volzone, C., (2001). *Micropor. Mesopor. Mater.* 49: 197.
30. Toranzo, R., Vicente, M.A., Bañares-Muñoz, M.A., (1997). *Chem. Mater.* 9: 1829.
31. Gil, A., Vicente, M.A., Toranzo, R., Bañares-Muñoz, M.A., Gandía, L.M., (1998). *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72: 131.
32. Pinnavaia, T.J., Tzou, M.-S., Landau, S.D., (1985). *J. Amer. Chem. Soc.* 107: 4783.
33. Tzou, M.S., Pinnavaia, T.J., (1988). *Catal. Today* 2: 243.
34. Bornholdt, K., Corker, J.M., Evans, J., Rummey, J.M., (1991). *Inorg. Chem.* 30: 2.
35. Auer, H., Hofmann, H., (1993). *Appl. Catal. A: General* 97: 23.
36. Vijayakumar, S., Vijaya, C., Rengaraj, K., Sivasankar, B., (1994). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67: 3107.
37. Sychev, M., de Beer, V.H.J., van Santen, R.A., (1997). *Micropor. Mater.* 8: 255.
38. Jimenez-Lopez, A., Maza-Rodriguez, J., Oliver-Pastor, P., Maireles-Torres, P., Rodriguez-Castellon, E., (1993). *Clays Clay Miner.* 41: 328.
39. Mishra, T., Parida, K., (1998). *Appl. Catal. A: General* 166: 123.
40. Mishra, T., Parida, K., (1998). *Appl. Catal. A: General* 174: 91.
41. Yoon, J.B., Hwang, S.H., Choy, J. H., (2000). *Bull. Korean Chem. Soc.* 21: 989.
42. Koltoff, I.M., (1972). *Tratado de Química Analítica Cuantitativa*. Nigar, Buenos Aires.
43. Kahr, G., Madsen, F.T., (1995). *Appl. Clay Sci.* 9: 327.
44. Santamarina, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H., Prencke E., (2002). *Specific Surface: Determination and Relevance*. Department of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta.
45. Brantley, S., Mellott, N., (2000). *Am. Mineral.* 85: 1767.
46. Lowell, S., Shields, J., (1991). *Powder Surface Area and Porosity*. Chapman & Hall, New York.
47. Palik, E.S., (1977). *Powder Tech.* 18: 45.
48. Gil, A., Grange, P., (1996). *Colloid Surface A* 113: 39.
49. Gregg, S.J., K.S.W. Sing, (1991). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London.
50. Mishra, T., Parida, K., (1997). *J. Mater. Chem.* 7: 147.
51. Toranzo, R., Vicente, M.A., Bañares-Muñoz, M.A., Gandía, L.M., Gil, A., (1998). *Micropor. Mesopor. Mater.* 24: 173.