

Planteamiento y evaluación de las aplicaciones de los productos obtenidos en la hidrólisis alcalina de las *virutas de cromo* generadas durante el procesamiento del cuero

Proposing and evaluating applications for products obtained during chromium chip alkaline hydrolysis produced during leather tanning

Andrea Díaz,¹ Juliana Jiménez,² Mónica Pérez³ y Paulo César Narváez⁴

RESUMEN

Considerando el concepto de maximizar la reutilización de residuos sólidos de curtiembres en diversos usos industriales y la minimización del impacto ambiental que estos generan, se evalúan algunas aplicaciones de los subproductos obtenidos por la hidrólisis alcalina de las "virutas de cromo"⁵ generadas durante la etapa de rebajado⁶ en el procesamiento del cuero. El hidróxido de cromo obtenido transformado en sulfato de cromo monobásico puede reutilizarse en el procesamiento del cuero como sal curtiente. Al comparar su capacidad curtiente con el sulfato de cromo comercial, se determinó que puede emplearse en mezclas con esta sal, remplazándola hasta en un 40%, y con una basicidad del 33%. Para el hidrolizado de colágeno se evaluó la disminución del contenido de cromo por medio de variación del pH en el proceso de hidrólisis alcalina de las virutas, y el uso de materiales adsorbentes como bentonita, biomasa de alfalfa y sorgo, carbón activado, entre otros, obteniendo un porcentaje máximo de remoción de cromo del 55% al emplear los dos primeros adsorbentes.

Palabras clave: curtición, hidrólisis, adsorción, hidrolizado de colágeno, sulfato de cromo

ABSTRACT

Some applications for products obtained by chromium chip alkaline hydrolysis produced during leather tanning were evaluated in this work, considering the concept of maximising tanneries' solid residue reuse for different industrial applications and minimising the environmental impact so produced. When $\text{Cr}(\text{OH})_3$ is transformed into $\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)$ it can be used in tanning leather (i.e. as tanning salt). When compared to commercial salts, it was determined that it could be applied to mixtures containing this salt, replacing it by up to 40%. Chromium content reduction was evaluated for collagen hydrolyzate by pH control after alkaline hydrolysis of the chips and by applying adsorbent materials such as bentonite, alfalfa and sorghum biomass and activated charcoal, a maximum 55% Cr removal being obtained when the first two adsorbent materials were used.

Keywords: tanning, hydrolysis, adsorption, collagen hydrolyzate, chromium sulphate.

Recibido: agosto 12 de 2005

Aceptado: junio 23 de 2006

Introducción

La industria curtidora, como consecuencia directa de su proceso productivo, genera un conjunto de residuos sólidos derivados del cuero curtido. Uno de los más importantes son las virutas de cromo, que requieren una atención es-

pecial debido a la gran cantidad producida y a los efectos negativos que pueden causar sobre el medio ambiente y la salud. Una de las alternativas planteadas para la valorización de estos residuos sólidos y la disminución del impacto que

¹ Ingeniera química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. adiazra@unal.edu.co

² Ingeniera química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. vjjimenezl@unal.edu.co

³ Ingeniero químico, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

⁴ Ingeniero químico. M.Sc. y Ph.D. en ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Profesor, departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. pcnarvaezr@unal.edu.co

⁵ "Virutas de cromo": Residuo sólido, subproducto de la operación de rebajado del cuero. Se componen principalmente de colágeno y cromo.

⁶ Rebajado: Operación mecánica que proporciona uniformidad al espesor del cuero

estos generan, es su transformación mediante hidrólisis alcalina, que consiste en un proceso de descurtición del cual se obtienen dos subproductos con potenciales aplicaciones en diversas industrias: hidrolizado de colágeno e hidróxido de cromo.

El hidrolizado de colágeno es mezcla de polipéptidos con una distribución de pesos moleculares que es función del grado de digestión alcanzado. Esta sustancia tal y como se obtiene en la reacción de hidrólisis tiene aplicaciones comerciales limitadas debido al alto contenido de humedad y a la presencia de cromo en el producto, motivo por el cual es necesario realizar un acondicionamiento que incluye la concentración del producto, reducción del contenido de cromo, eliminación de impurezas mediante filtración, y la disminución del deterioro por agentes microbianos mediante procesos de conservación como congelación, refrigeración, pasteurización y modificación de pH. Por su parte, los lodos de hidróxido de cromo son una mezcla de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y aserrín proveniente de la etapa de rebajado y conforman la fase pesada de la reacción. El $\text{Cr}(\text{OH})_3$ tal como sale de reacción de hidrólisis no posee aplicaciones específicas, pero al hacerlo reaccionar con ácido sulfúrico se obtiene sulfato de cromo que puede reutilizarse como agente curtiente en la etapa de curtiembre y recurtición del cuero. La ecuación (1) presenta la reacción mediante la cual se produce el sulfato de cromo.



El sulfato de cromo sin basificar $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ no posee propiedades curtientes, estas se adquieren al basificarlo, formándose las sales básicas de cromo, como es el caso del sulfato monobásico de cromo $\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)_3$, que son utilizadas ampliamente en el proceso de curtiembre.

La basicidad de un complejo de cromo puede definirse como el porcentaje total de valencias primarias del átomo de cromo, que están ocupadas por grupos hidroxilo (OH). Las sales básicas de cromo se diferencian unas de otras por el número de grupos OH- unidos al átomo de cromo. Esta se expresa de dos formas: en doceavas partes, también llamados grados alemanes o en porcentaje o grados Schorlemmer (°Sh).

El $\text{Cr}(\text{OH})_3$ tiene basicidad del 100% o 12/12 grados alemanes y posee afinidad por las fibras, pero el ser insoluble en agua le impide emplearse como agente curtiente; por su parte, el sulfato de cromo normal $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, cuya basicidad es cero, es soluble en agua pero no tiene poder curtiente, por lo cual es necesario llevarlo a sulfato monobásico de cromo $\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)_3$, que tiene una basicidad entre el 33% y el 50% y que además de poseer afinidad por la fibra es soluble en agua (Comunidad del cuero, 2003).

Comercialmente se encuentran curtientes de sulfato de cromo del 33%, 40% y 50% de basicidad. Un curtido normal se inicia con una sal cuyo porcentaje de basificación es del 33%, donde debido al pequeño tamaño de partícula que posee facilita su penetración en el cuero.

El agente basificante más empleado es el carbonato de sodio debido a que genera una acción menos agresiva sobre el cuero, evitando su deterioro. Por ser un basificante suave, da al cuero curtido una coloración más definida y una flor⁷ más lisa y suave. El empleo de agentes menos costosos pero más agresivos como el NaOH degradan la materia prima, impidiendo una óptima curtiembre.

El objeto de este estudio es la evaluación de la aplicación de los lodos de hidróxido de cromo en el proceso de curtiembre, luego de su transformación en una sal curtiente, y la disminución del contenido de cromo en el hidrolizado de colágeno mediante el empleo de materiales adsorbentes con el fin de ampliar sus posibilidades de aplicación.

La reacción de hidrólisis alcalina se realizó bajo las condiciones establecidas en trabajos anteriores para obtener los dos subproductos de interés (Pérez, 2003), y se estudió la influencia del pH del proceso de separación en el contenido de cromo del hidrolizado de colágeno. Posteriormente se determinó la efectividad del sulfato de cromo obtenido como agente curtiente, comparándolo con los productos comerciales y evaluándolo a tres porcentajes de basicidad empleados industrialmente.

Tabla 1. Condiciones de operación reportadas en la literatura para los materiales adsorbentes (Cano, 2002; Tiemann, 1998; Sumathi, 2005; Rodríguez, 2001; Arraigada, 2001).

| Material adsorbente | Condiciones | | | |
|----------------------------|-------------|---------|----------------|------------------------|
| | T(°C) | t (min) | pH hidrolizado | adsorbente/hidrolizado |
| Bentonita | 40 | 30 | 4,25 | 0,375 |
| Alfalfa | 20 | 45 | 4,76 | 0,200 |
| Sorgo | 20 | 45 | 4,78 | 0,200 |
| Carbón activado | 20 | 45 | 7,33 | 0,075 |
| Cascarilla de arroz | 20 | 60 | 4,02 | 0,200 |
| Vermiculita-aserrín | 20 | 60 | 2,99 | 0,082 |
| Vermiculita-bonete de coco | 20 | 70 | 2,99 | 0,080 |
| Vermiculita-cascarilla | 20 | 60 | 4,16 | 0,083 |

Se estudiaron materiales adsorbentes como bentonita, biomasa de alfalfa y sorgo, carbón activado, entre otros, en

⁷ Flor: Aspecto característico de los poros visibles sobre la superficie externa de un cuero o una piel, después de eliminar el pelo o la lana. Piel el flor: Piel antes de la depilación

la disminución del contenido de cromo del hidrolizado; la selección se realizó con base en estudios desarrollados en aguas residuales de curtiembres escogiendo los que presentaron los mayores porcentajes de remoción. En ensayos preliminares se evaluaron los agentes adsorbentes a las condiciones reportadas en la literatura y que se presentan en la Tabla 1 (Cano, 2002; Tiemann, 1998; Sumathi, 2005; Rodríguez, 2001; Arrigada, 2001). Para este trabajo se seleccionaron aquellos materiales que removieron una cantidad igual o mayor al 40% del contenido inicial de cromo presente en el hidrolizado de colágeno y que además facilitan la separación del material adsorbente del hidrolizado. Por último, se realizaron los ensayos finales de remoción con los adsorbentes seleccionados en los ensayos preliminares y se reportan las condiciones a las que se obtienen los mejores resultados de remoción para los adsorbentes evaluados.

Materiales y métodos

Hidrólisis alcalina de las virutas de cromo

En la reacción de hidrólisis alcalina se emplearon los siguientes equipos: un reactor enchaquetado de vidrio marca SOVILAB de 600 mL de capacidad, con tapa de cinco bocas esmeriladas, un motor de agitación marca Heidolph, modelo RZR 2021 con dos escalas de velocidad, capaz de controlar la velocidad de agitación en ± 1 rpm; un baño termostado marca Fischer Scientific con recirculación, capaz de mantener la temperatura en $\pm 0,1^\circ\text{C}$, y para la agitación se empleó un agitador de dos aspas de acero inoxidable 304.

Materiales

Las materias primas utilizadas para llevar a cabo la reacción de hidrólisis fueron: viruta de cromo suministradas por la empresa Curtizam Ltda., ubicada en el barrio San Benito, suroriente de Bogotá; agua potable, hidróxido de sodio en hojuelas grado técnico y ácido sulfúrico grado analítico marca EM - Science.

Pruebas de curtición

Los ensayos de curtición se realizaron en recipientes de polietilentereftalato (PET) de 300 mL, montados sobre un sistema de agitación con velocidad constante que simula la rotación del bombo durante un tiempo de rodado⁸ de ocho horas a temperatura ambiente (20°C).

Materiales

Las materias primas empleadas para las pruebas de curtición fueron: cueros en baños de piquel,⁹ suministrados por Curtizam Ltda., de un peso aproximado de 10 g, solución de sulfato de cromo obtenido en la reacción de hidrólisis,

sulfato de cromo comercial marca Curticrom y carbonato de sodio grado técnico, como agente basificante.

Métodos

La determinación de la efectividad del proceso de curtición se realiza con la prueba de hervido, la cual permite medir el porcentaje de encogido que presenta el cuero seco al introducirse en un baño de agua hirviendo. Inicialmente se realiza un croquis del contorno del cuero curtido, luego se introduce en agua hirviendo durante un minuto y se deja secar con el fin de realizar un nuevo croquis. Al comparar los dos croquis, el porcentaje de encogido del cuero no debe ser mayor al 5 %, de lo contrario la curtición se considera defectuosa.

Remoción de cromo

Para la remoción de cromo del hidrolizado de colágeno se emplearon los siguientes equipos: motor de agitación marca Heidolph RZR 2021, con capacidad de controlar la velocidad de agitación en ± 1 rpm; controlador de temperatura marca Shimaden, capaz de controlar la temperatura en $\pm 1^\circ\text{C}$; placa calefactora marca Thermolyne referencia SP 46925, con un intervalo de calentamiento entre 150 y 535°C ; agitador de dos aspas rectas de acero inoxidable 314 y vasos de precipitado de 500 mL.

La separación del hidrolizado de colágeno del adsorbente se realizó por filtración al vacío empleando un filtro buchner unido a un erlenmeyer de 500 mL y una bomba de vacío marca Pfeiffer con capacidad de $2,9\text{ m}^3/\text{h}$. Adicionalmente se empleó una balanza analítica marca Mettler Toledo con capacidad máxima de 200 g, tolerancia de 0,1 mg y precisión hasta la cuarta cifra decimal.

Materiales

Los ensayos de remoción se realizaron con hidrolizado de colágeno obtenido a partir de la reacción de hidrólisis y el proceso de separación de productos a pH 7; los materiales adsorbentes empleados fueron carbón activado granulado, bentonita, mezclas de vermiculita con aserrín, cascarilla de arroz y bonete de coco, sorgo molido y tamizado de tamaño de partícula uniforme activado mediante lavados sucesivos con una solución de HCl 0.01 N, biomasa de alfalfa activada mediante la inmersión de los tallos y las hojas, previamente secados, molidos y tamizados, en una solución de HCl al 10% v/v por un tiempo de doce horas; cascarilla de arroz activada mediante el mismo tratamiento realizado con la alfalfa; aserrín y bonete de coco. Además se emplearon los siguientes reactivos: ácido clorhídrico grado analítico al 37%, marca J. T. Baker, ácido sulfúrico grado analítico al

⁸ Tiempo De rodado: Se define como el tiempo que dura el cuero al interior del bombo para efectos del proceso de curtición

⁹ Piquel: Solución de ácidos y sales neutras empleado para la conservación del cuero temporalmente. Baño de piquel: Solución de sal y ácido mediante la cual se acidula las pieles en tripa, antes de iniciar el proceso de curtición, hasta un pH $< 3,4$, disminuyendo los niveles de astringencia de los agentes curtientes y evitando la curtición superficial del cuero.

96%, marca EM – Science y agua destilada de conductividad entre 2,5 – 3,5 μ S

Métodos

La determinación del contenido de cromo se realizó mediante el método de adsorción atómica de llama en un espectrofotómetro Thermo Electrón Corporation.

La determinación del pH de la solución, así como su variación a lo largo del proceso de remoción, se realizó con un pHmetro digital marca Orion, con intervalo de temperatura de 0°C hasta 50°C, tolerancia 0,1 y precisión hasta la segunda cifra decimal.

Desarrollo experimental

Hidrólisis alcalina de las virutas de cromo

La reacción de hidrólisis alcalina de las “virutas de cromo” se llevó a cabo bajo las condiciones de operación establecidas por Pérez (Pérez, 2003): tiempo de reacción, tres horas, temperatura de 70°C, velocidad de agitación de 90rpm, y relaciones másicas de virutas de cromo secas / agua total de 0,086 y NaOH /viruta seca de 0,1.

La separación de los productos generados en la reacción se produce por decantación, en donde la fase pesada corresponde a los lodos de hidróxido de cromo y la liviana al hidrolizado de colágeno. Se determinó la influencia del pH del proceso de separación, sobre el contenido de cromo presente en el hidrolizado de colágeno, para lo cual se realizó la separación de fases a dos valores de pH: a 12 y a 7. En el Anexo 2 se presenta el diagrama de flujo del proceso de hidrólisis alcalina y obtención de los subproductos.

Producción de sulfato de cromo y su aplicación en el proceso de curtición

La producción de sulfato de cromo se realizó según la reacción presentada en la ecuación (1). El hidróxido de cromo se hizo reaccionar con un exceso de ácido, para que todo el hidróxido de cromo pasara a sulfato de cromo. Los lodos correspondientes al aserrín y al hidróxido de cromo que no reaccionó se separaron por decantación del sulfato de cromo en solución.

Para determinar la efectividad de la solución de sulfato de cromo basificado como agente curtiente, se evaluaron mezclas de sal curtiente comercial con el sulfato de cromo proveniente del proceso de valorización en las siguientes relaciones másicas: 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70 y 20:80, y como parámetro de comparación se realizaron pruebas 100:0 y 0:100. La solución de sulfato fue evaluada a tres porcentajes de basicidad, 33%, 40% y 50%, mediante la adición de carbonato de calcio a la solución inicial con un 0%, hasta ajustar el valor requerido según los cálculos de la cantidad necesaria de agente basificante presentados en el Anexo 1.

El volumen del sulfato de cromo en solución, y la cantidad de sal comercial agregada, se estableció según la mezcla

evaluada, manteniendo un contenido total de la mezcla igual al 7% en peso de la tripa, y el volumen de piquelado se determinó como aquel que cubriera completamente el cuero, aproximadamente 60 mL, tal como se realiza en la industria curtiente. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (20°C) con un tiempo de rodado de ocho horas y el pH del baño se mantuvo entre 3-4.

Remoción de cromo

Los ensayos de remoción de cromo del hidrolizado se realizaron con los materiales adsorbentes seleccionados observando la variación del pH a lo largo del proceso de remoción y estudiando la influencia de dos variables sobre el porcentaje de remoción de cromo del hidrolizado: la temperatura, para lo cual se realizan los ensayos a 20°C y a 40°C, y la relación material adsorbente / volumen de hidrolizado, evaluando tres concentraciones para cada adsorbente.

Resultados y discusión

Hidrólisis alcalina de las virutas de cromo

El contenido de cromo remanente en hidrolizado de colágeno disminuyó en un 65% cuando la separación se efectuó a pH 7. A pH 12 el contenido final de cromo es de 20 ppm mientras, que a pH 7 este contenido disminuyó hasta un valor de 7 ppm. Las características de los subproductos obtenidos, hidrolizado de colágeno e hidróxido de cromo, se presentan en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Caracterización del hidrolizado de colágeno

| Análisis | Hidrolizado a pH 12 | Hidrolizado a pH 7 |
|------------------|---------------------|--------------------|
| % Humedad | 92,0 | 93,0 |
| Proteína cruda* | 84,6 | 87,1 |
| Cromo (mg/L) | 20,0 | 7,00 |
| Cenizas* | 24,4 | 24,3 |
| Materia seca | 7,80 | 7,70 |
| Densidad (gr/mL) | 1,063 | 1,062 |

*Reportado como porcentaje basándose en la materia seca

Producción de sulfato de cromo y su aplicación en el proceso de curtición

El porcentaje de basicidad del sulfato de cromo presenta una clara influencia en las características finales del cuero curtido, obteniendo los mejores resultados, con un porcentaje de basicidad del 33%. La evaluación del sulfato de cromo se realizó solo y en mezclas con los productos comerciales, presentándose los menores porcentajes de encogido con la mezcla 40:60 de sulfato obtenido con sulfato comercial. Los cueros curtidos con este porcentaje de basicidad y a la mezcla evaluada presentan porcentajes de encogido hasta del 5%, valor ubicado dentro del intervalo aceptado para la prueba de hervido, y una apariencia física apropiada,

flexibilidad y la coloración típica del *wet blue*,¹⁰ además de lisura en la superficie y conservación del color antes y después de la prueba de hervido.

Tabla 3. Caracterización de los lodos de hidróxido de cromo obtenidos

| Propiedad | Valor |
|--|-------|
| % Humedad | 90,0 |
| % de sólidos | 6,11 |
| % Aserrín | 20-25 |
| Materia seca | 5,60 |
| Proteína cruda* | 17,6 |
| Cenizas (Cr ₂ O ₃)* | 28,3 |
| Cenizas (Cr ₂ O ₃ ** | 1,50 |
| Densidad (gr/mL) | 1,062 |

*Reportado como porcentaje basándose en la materia seca.

**Reportado como porcentaje en base húmeda.

Los ensayos realizados con sulfato de cromo al 40% de basicidad presentan los menores porcentajes de encogido, sin embargo la apariencia física no es la deseable. Poseen una coloración oscura que no es característica del *wet blue* y poca flexibilidad. Aunque no se encogen al someterse a temperatura de ebullición, pierden la lisura de su superficie después de dicha prueba.

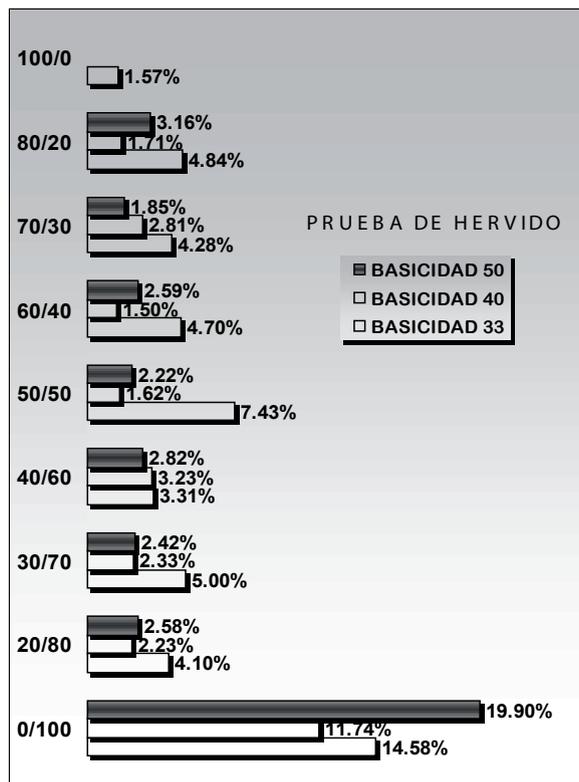


Figura 1. Porcentaje de encogido de los cueros evaluados a diferentes mezclas y a diferentes porcentajes de basicidad

Por su parte, los cueros curtidos con sulfato de cromo al 50% de basicidad, presentan porcentajes máximos de encogido del 3%. A pesar de tener la coloración apropiada antes y después del secado, presentan, al igual que los del 40%, una dureza mayor.

En conclusión, los mejores resultados se obtienen reemplazando el 40% del producto comercial por el sulfato de cromo proveniente del aprovechamiento de residuos por hidrólisis alcalina, con un 33% de basicidad.

La Figura 1 presenta el porcentaje de encogido de las mezclas evaluadas. La caracterización de la solución de sulfato de cromo producida se muestra en la Tabla 4, y finalmente la Tabla 5 presenta las condiciones a las cuales se obtienen los mejores resultados del proceso de curtición.

Tabla 4. Caracterización del sulfato de cromo producido *Reportado como porcentaje en base a la materia seca

| Característica | Valor |
|---|-------|
| Cromo (mg/L) | 6.500 |
| % Cr ₂ (SO ₄) ₃ | 2,39 |
| Proteína cruda * | 10,7 |
| % Cenizas (Cr ₂ O ₃)* | 17,6 |
| Densidad (g/mL) | 1,063 |
| pH | < 2 |

Tabla 5. Condiciones de curtición a las que se obtienen los mejores resultados

| Característica | Valor |
|----------------------------------|----------|
| % Basicidad | 33 |
| Mezcla (% comercial: % obtenido) | 40:60 |
| pH inicial del baño | 4,2 |
| pH final del baño | 3,5 |
| Tiempo de rodado (horas) | 8 |
| Temperatura (°C) | Amb (20) |

Remoción de cromo

En los ensayos preliminares se presentaron mayores porcentajes de remoción a un valor de pH entre 3 y 5, y se seleccionaron la bentonita y la biomasa de alfalfa y sorgo, mientras que la mezcla vermiculita-bonete de coco se descartó por la dificultad en la separación del hidrolizado de colágeno. En la Tabla 6 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos con los materiales adsorbentes evaluados a las condiciones reportadas en la literatura y presentadas en la Tabla 1.

¹⁰ Wet blue: Cueros curtidos al cromo con alto contenido de agua y sin ningún tratamiento posterior.

Tabla 6. Porcentajes de remoción de cromo de los adsorbentes evaluados en los ensayos preliminares a las condiciones reportadas en la bibliografía

| Material adsorbente | Mayor % remoción |
|----------------------------|------------------|
| Bentonita | 63,93% |
| Alfalfa | 71,8 % |
| Sorgo | 51,3 % |
| Carbón activado | 25,0 % |
| Cascarilla de arroz | 38,0 % |
| Vermiculita-cascarilla | 31,07% |
| Vermiculita-aserrín | 16,02% |
| Vermiculita-bonete de coco | 61,55% |

Los ensayos finales se realizaron a temperaturas de 20°C y 40°C, presentándose los mejores resultados a 20°C. Se realizó un seguimiento del pH y del porcentaje de remoción en función del tiempo evaluando tres relaciones de adsorbente / volumen de hidrolizado para cada material adsorbente. Se determinó que en el caso de la biomasa de alfalfa y sorgo el pH no cambia en el porcentaje de remoción, permaneciendo constante a lo largo del proceso, como se presenta en la Figura 2, mientras que con la bentonita se produce un incremento acentuado en los primeros 40 minutos de operación, que coincide con el incremento en el porcentaje de remoción. Este comportamiento se muestra en las figuras 5 y 6. Por otra parte, la relación adsorbente / volumen de hidrolizado influye directamente en el porcentaje de remoción, presentándose un incremento de este último a concentraciones mayores.

El comportamiento de la adsorción en función del tiempo para los materiales adsorbentes evaluados se presenta en las figuras 3, 4 y 6, que muestran una tendencia similar para las biomásas evaluadas, mientras que con la bentonita la tendencia cambia, presentándose una desorción entre los 20 y 30 minutos de operación. Las condiciones de evaluación y los resultados de remoción se listan en la Tabla 7.

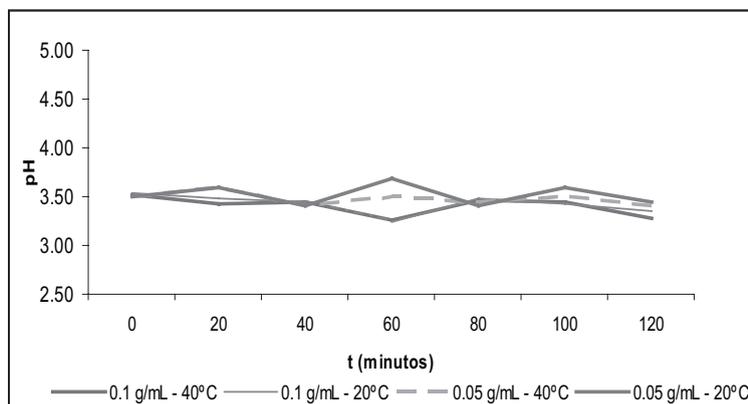


Figura 2. Variación del pH del sorgo y alfalfa para las concentraciones y temperaturas evaluadas

Conclusiones

Mediante la reacción de hidrólisis alcalina de las virutas de cromo se obtuvieron dos productos de interés: hidrolizado de colágeno y lodos de hidróxido de cromo. La separación de estos productos a pH 7 presentó una disminución del 65% del contenido de cromo del hidrolizado en comparación con el contenido del metal presente en el hidrolizado separado a pH 12. Se evaluó la solución de sulfato de cromo producida a partir del hidróxido separado como sal curtiente, con la cual los mejores resultados se presentan en los cueros curtidos con la mezcla 40:60 y un porcentaje de basificación del 33%. Con base en lo anterior se determina un porcentaje máximo de reemplazo del producto comercial del 40%. Los cueros curtidos bajo estas condiciones presentan resultados favorables tanto en la prueba de hervido, con un porcentaje máximo de encogido del 5%, como en la apariencia final del cuero, presentándose una menor pérdida de coloración del *wet blue* después del secado y una mayor flexibilidad del cuero.

Se evaluó la disminución del contenido de cromo del hidrolizado de colágeno, observándose una relación entre la concentración evaluada y el porcentaje de remoción, siendo este último mayor cuando se aumenta la relación adsorbente/ hidrolizado. Los tres materiales adsorbentes evaluados presentan un incremento en el porcentaje de remoción entre los primeros 20 y 60 minutos de operación, después de este tiempo se produce una estabilización del sistema, o en algunas ocasiones desorción del metal, lo que sugiere un tiempo de remoción máximo de 40 minutos. Finalmente, se estudia la variación del pH a lo largo del proceso de remoción para cada material adsorbente, observándose poca variación al emplear la biomasa de sorgo y alfalfa como material adsorbente; por el contrario, la bentonita genera un incremento considerable del pH en los primeros cuarenta minutos de operación que coincide con el porcentaje máximo de remoción y se atribuye al carácter básico de la arcilla evaluada.

Los resultados descritos en este artículo son preliminares, por lo tanto, no deben tomarse como aplicables en la práctica industrial o semiindustrial de las curtiembres.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Colombia como centro de conocimiento e investigación y desarrollo de este proyecto. A la empresa Curtizam Ltda. y a su propietario José Zambrano, por proporcionarnos la materia prima y la información relacionada con el proceso de curtiembre. Al químico Carlos Julio Cedeño, del Instituto Colombiano de Geología y Minería, y al ingeniero químico Óscar Suárez, de la Universidad Nacional de Colombia, por su colaboración en la aplicación del método de espectrofotometría.

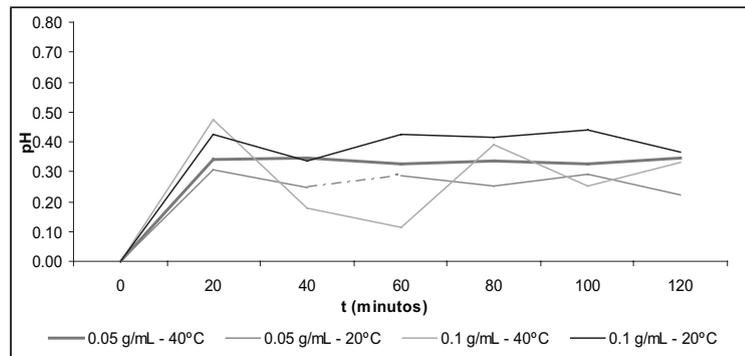


Figura 3. Porcentaje de remoción con alfalfa para las concentraciones y temperaturas evaluadas

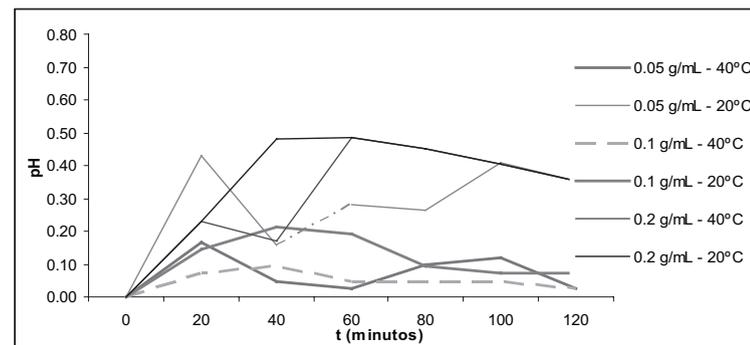


Figura 4. Porcentaje de remoción con sorgo para las concentraciones y temperaturas evaluadas

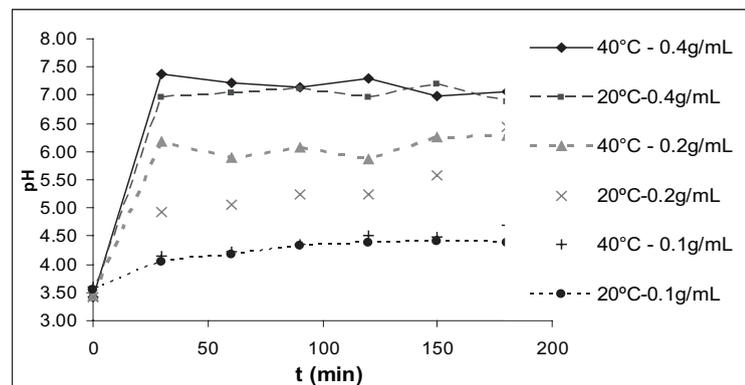


Figura 5. Variación del pH de la bentonita para las concentraciones y temperaturas evaluadas

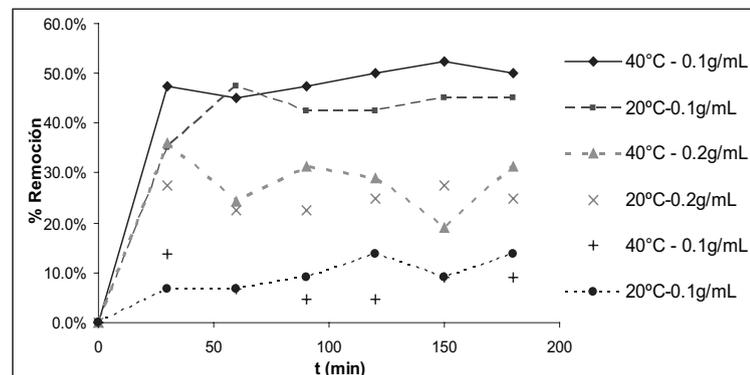


Figura 6. Porcentaje de remoción con sorgo para las concentraciones y temperaturas evaluadas

Tabla 7. Condiciones de operación a las que se obtienen los mayores porcentajes de remoción para los adsorbentes evaluados en los ensayos finales

| Adsorbente | % remoción | Condiciones | | | |
|--------------------|------------|-------------|---------|----------------|----------|
| | | T (°C) | t (min) | pH hidrolizado | ad/ h.c. |
| Bentonita | 55 | 20 | 55 | 3.5 | 0.4 |
| Biomasa de alfalfa | 50 | 20 | 30 | 3.5 | 0.1 |
| Biomasa de Sorgo | 48 | 20 | 60 | 3.5 | 0.2 |

Bibliografía

Arraigada, R., García, R. y Cid, R., Retención de Hg (II) y Cr (VI) en Carbones Activados de Origen Lignocelulósico., disponible en www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/B1-219.pdf, 2001, pp. 219-225.

Comunidad del Cuero., Disponible en: www.cueronet.com, 2003.

Cano, I., Pérez, J.A., Gutiérrez, M. y Gardea, J. L., Remoción y Recuperación de Cromo (III) de Soluciones Acuosas por Biomasa de Sorgo., Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 1, 2002, pp. 97-103.

Sumathi, K.M.S., Mahimairaja, S. and Naidu, R., Use of Low-Cost Biological Wastes and Vermiculite for Removal of Chromium from Tannery Effluent., Bioresource Technology, Vol. 96, 2005, pp. 309-316.

Pérez, M., Evaluación del Proceso de Aprovechamiento Mediante Hidrólisis Alcalina de las "Virutas de Cromo"., Subproducto del Procesamiento del Cuero, Proyecto de Grado para optar al título de Ingeniera Química, Universidad Nacional de Colombia, 2003.

Rodríguez, F. y Molina, S. M., El Carbón Activado en el Procesos de Descontaminación., disponible en: www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A5-163.pdf, 2001, pp. 163-168.

Tiemann, K.J., Gardea Torresdey, J.L., Gamez, G. and Dokken, K., Interference Studies for Multimetal Binding by Medicago Sativa (Alfalfa)., Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research, Honolulu, Hawaii, april 22-24, 1998, pp. 63-75.

Anexos

1. Cálculo de la basicidad final del sulfato de cromo al adicionar una agente basificante

Para determinar el porcentaje de basicidad final del sulfato de cromo se hace necesario conocer el porcentaje de Cr_2O_3 (óxido de cromo) de la sal obtenida y su basicidad inicial, y el producto basificante a emplear.

Datos Conocidos:

- Sulfato de cromo obtenido: 200 mL (0% de Basicidad)

- % Cr_2O_3 del sulfato : 1.5 %
- Densidad del Sulfato : 1.063 gr/mL
- Agente basificante: Carbonato de Sodio Na_2CO_3
- Eq. gramo del $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

| | | |
|--------|---------|----------------------|
| Cr +++ | + 3 OH- | Cr (OH) ₃ |
| 3 eq. | + 3 eq. | 6 eq. |

Cálculo

Inicialmente se calcula la cantidad de agente basificante necesaria para llevar la solución de sulfato de cromo obtenido desde su condición inicial de 0% °Sh hasta la del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que es del 100%°Sh .

Gramos de Sulfato de Cromo obtenido:

$$200\text{ml.de sal} \times \frac{1.063\text{gr.de } \text{Cr}_2(\text{SO})_4}{1\text{ml.de sal}} = 233.86\text{grCr}_2(\text{SO})_4$$

Contenido de óxido de cromo en el sulfato:

$$233.86\text{gr.de sal} \times \frac{1.25\text{gr.de } \text{Cr}_2\text{O}_3}{100\text{gr.de sal}} = 3.51\text{grCr}_2\text{O}_3$$

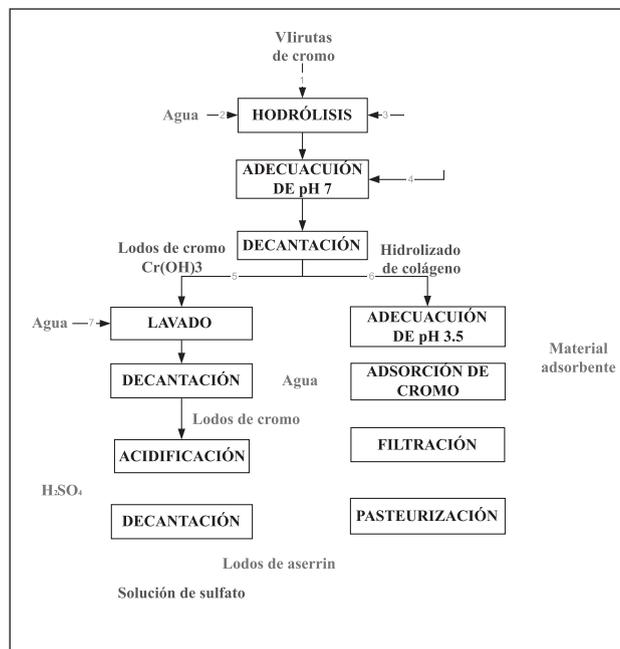
Cantidad de Na_2CO_3 necesarios para alcanzar un 100% de basicidad:

$$233.86\text{gr.de sal} \times \frac{25\text{gr.de } \text{Cr}_2\text{O}_3}{100\text{gr.de sal}} \times \frac{1\text{mol de } \text{Cr}_2\text{O}_3}{152\text{gr.Cr}_2\text{O}_3} \times \frac{6\text{eq de Cr}}{1\text{mol de } \text{Cr}_2\text{O}_3} \\ \times \frac{1\text{eq de OH}}{1\text{eq de Cr}} \times \frac{1\text{eq de } \text{Na}_2\text{CO}_3}{1\text{eq de OH}} \times \frac{53\text{gr.de } \text{Na}_2\text{CO}_3}{1\text{eq de } \text{Na}_2\text{CO}_3} = 7.33\text{grNa}_2\text{CO}_3$$

$$\frac{7.33\text{grNa}_2\text{CO}_3}{100\% \text{Basicidad}} = 0.0732$$

$$G \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ PARA } 33\% = 2.416 \text{ G}$$

2. Diagrama de flujo de proceso del proceso de obtención y separación de los subproductos de la hidrólisis alcalina de las virutas de cromo.



Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos

Líneas de investigación

- Ambiental
- Biomasa y Biocombustibles
- Biotecnología y bioprocesos
- Catálisis y procesos catalíticos
- Especialidades Químicas
- Modelamiento y Simulación
- Polímeros y procesos de polimerización



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA
SEDE BOGOTÁ
FACULTAD DE INGENIERÍA

Sector de aplicación:

- Captación, tratamiento y distribución de agua, limpieza urbana, aguas residuales y actividades conexas
- Fabricación de catalizadores
- Fabricación de estructuras metálicas, calderería pesada, tanques, reservorios y otros productos de metal, exclusive máquinas y equipos
- Fabricación de otros productos químicos
- Fabricación de productos de goma y plásticos
- Fabricación de productos químicos orgánicos
- Fabricación de resinas y elastómeros

Otros

- Productos y procesos biotecnológicos vinculados a la agricultura
- Productos y servicios para la defensa y protección del medio ambiente, incluyendo el desarrollo sostenible.

Mayor información: Luis Alfonso Caicedo

Tel: 3165321, (1) 3165672, (1) 3165617, 3165000 ext. 14301, 14302, 14303, 14053, 14100
lacaicedom@unal.edu.co Departamento de Ingeniería Química [Http://www.ing.unal.edu.co/gpqb/index.html](http://www.ing.unal.edu.co/gpqb/index.html)