



PROCESO CONTINUO EN COLUMNAS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA LA REMOCIÓN/RECUPERACION DE CROMO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DEL CURTIDO DE PIELES

Carlos Benito Martínez Pérez ^{a*}, Zeferino Gamiño Arroyo ^a, Zharenni Isabel Carpio Quevedo ^b, Agustín Ramón Uribe Ramírez ^a, David Aarón Rodríguez Alejandro ^a.

^a Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Noria Alta, Guanajuato, Gto., 36050, MÉXICO.*iqcarlos@gmail.com

^b . Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. López Mateos Oriente # 1801, Aguascalientes, Ags.

Resumen

En el estado de Guanajuato un giro industrial muy importante es el curtido de las pieles, actualmente más del 85% de las pieles que se curten en el estado basan sus procesos en el curtido al cromo debido a que es uno de los procesos más rápidos y fáciles de realizar; sin embargo estos procesos presentan una problemática relacionada con el cromo en sus efluentes, debido a la alta concentración que puedan contener y disponibilidad de sus residuos, lo que provoca un riesgo que a la salud humana y medioambiental. De ahí la importancia de una búsqueda de alternativas tecnológicas que permitan generar residuos no peligrosos y estables para su correcta disposición y reaprovechamiento. La mayoría de las empresas dedicadas al curtido con cromo no cumplen con los límites máximos permisibles de contenido de cromo de acuerdo a lo establecido en la NOM 001-1996-semarnat, los cuales se encuentran entre 0.5 a 1.5 mg/L de acuerdo al cuerpo receptor. El objetivo de este trabajo es determinar los parámetros de diseño de una columna de extracción (altura y diámetro), en base a datos experimentales y programación matemática, posteriormente realizar pruebas en flujo en contracorriente para la remoción de cromo provenientes de efluentes de tambores de curtido de pieles a condiciones previamente estudiadas de soluciones preparadas con las sales de curtido que se utilizan comercialmente en este proceso. Los resultados muestran que para una concentración inicial de cromo de 400 mg/L se logra disminuir la concentración por debajo del límite permisible con el extractante Cyanex 272.

Introducción

La industria del cuero y de la piel realiza una importante actividad económica en la ciudad de León, Gto. Para realizar el curtido de las pieles existen varios procedimientos: vegetales y minerales. En el primero se utilizan taninos y en el segundo sales de cromo, este último proceso es más empleado por la rapidez para realizar el curtido; sin embargo, también genera efluentes con grandes cantidades de materia orgánica y cantidades apreciables de cromo, la industria del curtido de pieles ha sido de gran importancia en el desarrollo industrial de esta ciudad. Se estima que, el 95% de las tenerías son pequeñas y micro empresas [1].

La concentración de cromo (III) en los vertidos líquidos de tenerías sobrepasa los límites máximos permisibles según el tipo de proceso. En México, el límite máximo permitido para la concentración del cromo total varía entre 0.5 y 1.0 mg/L como promedio mensual y entre 1.0-1.5 mg/L como promedio diario, dependiendo del tipo del cuerpo receptor de acuerdo a la Norma NOM 001-1996-SEMARNAT [2]. Los países latinoamericanos tienen normativas similares mientras que en los países europeos y en Estados Unidos estos límites son más estrictos.



Aunque los efectos tóxicos del cromo trivalente son menores para el ser humano a los del cromo (VI), conocido cancerígeno, éste puede ocasionar manifestaciones agudas y crónicas en las personas que hayan estado en contacto directo. En relación con los efectos sobre el medio ambiente acuático, el cromo trivalente puede ser oxidado a la forma hexavalente a un pH entre 5.5 y 6, proceso que es favorecido por la presencia de óxido de manganeso [3].

Hasta el momento se han realizado esfuerzos por recuperar estos metales con la finalidad de atenuar la contaminación ambiental, como puede ser la sedimentación, la precipitación química, recuperación electrolítica, la adsorción y el intercambio iónico [4]. La extracción líquido-líquido o extracción por solventes es un proceso para separar componentes en solución por su distribución entre dos fases líquidas inmiscibles [5]. Esta operación se realiza como alternativa a la destilación o la evaporación, en el caso de que la sustancia a separar sea sensible al calor, o se requiera un alto consumo de energía. Por ejemplo: los antibióticos que son sensibles al calor pueden ser separados con acetato de butilo [6], y algunos iones metálicos pueden ser separados selectivamente por medio de un solvente orgánico [7].

A la fecha relativamente pocas investigaciones con esta técnica para la remoción del cromo de este tipo de efluentes se han realizado; sin embargo, algunos autores han obtenido resultados prometedores acerca del uso de la extracción líquido-líquido para la remoción del cromo, la cual según los estudios de este trabajo es una muy buena alternativa [8].

Metodología

Para el estudio de la extracción es necesario determinar las condiciones de la fase acuosa y de la fase orgánica. En el caso de la fase acuosa se utilizó la *cromosal 33* ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$), (*Quicemex*) que es una sal comercial del curtido de pieles en la región, en medio sulfato ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), (*J.T.Baker*) y se analizó la cantidad de cromo de la solución que es introducida en los tambores de curtido y del efluente agotado de esta etapa. Para la fase orgánica se utilizó el *Cyanex 272* (*Cytec*), al cual se adiciono decanol (*Aldrich*) como modificador para evitar la formación de una tercera fase, y como diluyente *Keroseno* (*Reasol*).

Las condiciones de operación se calculan en experimentos tipo Bach, verificadas a través de porcentajes de extracción en el equilibrio el cual se determina mediante la ecuación 1, Las condiciones de operación resultantes son: tiempo (20 min), temperatura (22-25 °C), agitación (700 rpm), concentración del extractante (0.3 M), pH (4 ± 0.05).

$$\left(\% \text{Ext} = \frac{[\text{M}]_{\text{org}}}{[\text{M}]_{\text{aq}} + [\text{m}]_{\text{org}}} 100\% \right)$$

1

Posteriormente se realiza un estudio para el coeficiente de transferencia de masa entre el cromo y el extractante. Los parámetros que se necesitan calcular se presentan en la tabla 1.



Tabla 1 Parámetros para determinar el coeficiente de transferencia de masa en la etapa de extracción.

Parámetro	Símbolo	Determinación
Concentración inicial de la solución acuosa	Ci	Por análisis en equipo de absorción atómica.
Concentración final de la solución acuosa	Cf	Por análisis en equipo de absorción atómica.
Tiempo de goteo	t	Se utiliza un cronómetro
Número de gotas	#g	Se realiza por conteo
Volumen total	V _t	El volumen se mide con una probeta graduada
Área de la gota	A _g	Se determina por cálculo matemático
Radio de la gota	R _g	Análisis de fotografía múltiple por medio del software científico Engauge
Área total de transferencia de masa	A _s	Se determina por cálculo matemático
Peso molecular del cromo	PM _{Cr}	Tabla periódica
Peso molecular del agua	PM _{H₂O}	Tabla periódica y cálculo

El procedimiento de cálculo es el siguiente.

La determinación de las concentraciones iniciales y finales se realizaron mediante un equipo de absorción atómica mostrado en la Figura 1 a y en la fase orgánica por balance de masa, el tiempo de goteo mediante un cronómetro Figura 1 b y el volumen total mediante una probeta graduada Figura 1 c.



Figura 1. Equipos e instrumentos de medición para los parámetros de la columna de extracción, a) equipo de absorción atómica, b) cronómetro, c) probeta graduada.

Para determinar el radio de la gota primero se inició la operación en una columna de extracción de contacto simple mostrada en la Figura 2, por medio de una cámara fotográfica con multi disparo, se tomaron fotografías durante el tiempo de contacto de las fases, posteriormente estas fotografías se analizaron en un paquete computacional llamado *Engauge* el cual permitió conocer las dimensiones del radio de la gota. De las fotografías tomadas se seleccionaron aquellas con gotas esféricas, (ya que la para el cálculo del área de la gota se considera que la gota tiene forma circular). Cabe mencionar que para cada experimento se seleccionaron varias fotos y el radio que se presenta es el promedio de todos los radios calculados en cada foto, en la Figura 3 se muestran algunas fotografías de las gotas.

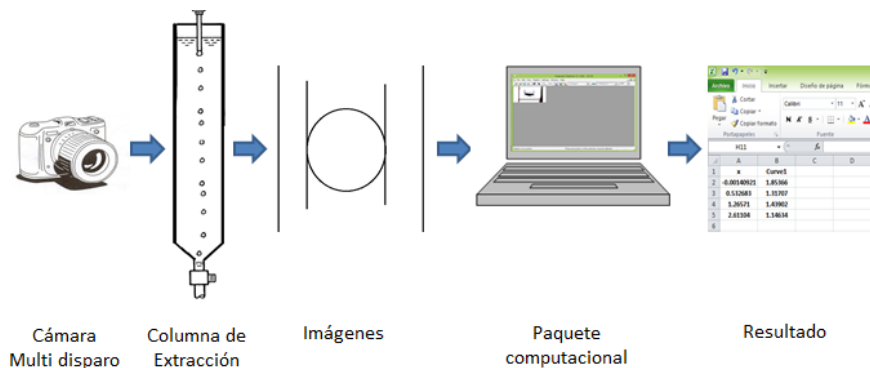


Figura 2. Procedimiento para determinar el radio de la gota para el cálculo de coeficientes de transferencia de masa.

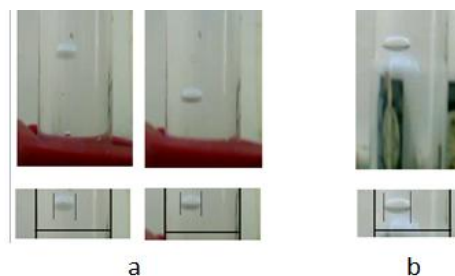


Figura 3. Ejemplo de gotas, a) Gotas seleccionadas para el cálculo, b) Gotas rechazadas.

Para la determinación del coeficiente de transferencia de masa en la etapa de extracción se usa la siguiente metodología [9]. La ecuación 2 representa el flujo másico que involucra el coeficiente global de transferencia de masa.

$$Na = Kay \times (\bar{y}_a - y_a^*) \quad 2$$

Donde Na es el flujo másico, K_{ay} es el coeficiente de transferencia de masa, \bar{y}_a es la fracción de cromo promedio al final de la operación y y_a^* es la fracción de cromo en el equilibrio, es decir lo que teóricamente debería removerse.

Para el dimensionamiento de la columna tanto, la de extracción como la de despojo. Por razones prácticas, generalmente es necesario trabajar con coeficientes globales y unidades de transferencia globales, que se pueden tomar de los homólogos en absorción de gases. Lo anterior es debido a que es difícil de obtener valores fiables de los coeficientes individuales k_x y k_y . Los datos de transferencia de masa son normalmente basados en los coeficientes globales k_{ox} y k_{oy} . Con ayuda de las ecuaciones 3 y 4 se podrán determinar estos parámetros.

$$N_{T0y} = \int_{C_{yf}}^{C_{yo}} \frac{dC_y}{(C_y - C_y^*)} \quad 3$$

$$H_{T0y} = \frac{U_y}{K_{0y} \times a} \quad 4$$

Donde N_{T0y} representa el número de etapas teóricas o unidades de transferencia de masa, H_{T0y} simboliza la altura de cada unidad de transferencia de masa, U_x es el flux molar de cada unidad de transferencia de masa y K_{0x} es el coeficiente de transferencia de masa.



Estas integrales son simples evaluar desde el punto de vista que c^*_x y c^*_y son directamente accesibles como los valores de equilibrio que corresponden al c_y y c_x , respectivamente.

Para el cálculo de la altura de cada unidad de transferencia, se utilizan los datos que se tienen de acuerdo a las características de los equipos con los que se cuentan y los compuestos que estarán dentro del proceso de extracción, los cuales se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos para determinar la altura de la columna de extracción.

Dato	Símbolo	Valor	Unidades
Área específica del material	A	364	m ² /m ³
Diámetro de la columna	$\Phi_{columna}$	1.19	cm
Flujo volumétrico de la fase acuosa	Q_{ar}	0.255	L/hr
Densidad del agua residual	$\rho_{agua\ residual}$	1	kg/L
Peso molecular del agua residual	PM_{ar}	18	kg/kg mol

Estos datos junto con la ecuación 5 servirán para determinar la altura efectiva de la columna la cual es:

$$Z = N_{T0y} \times H_{T0y} \quad 5$$

De manera homologa a este procedimiento se calculan los parámetros de diseño de la columna de desextracción.

Finalmente se realizan experimentos en continuo en contracorriente para determinar el rendimiento de remoción de cromo en el proceso. Para determinar el rendimientos de extracción, se determina la concentración de cromo en el equilibrio de la fase acuosa, esta es medida por espectroscopia de absorción atómica (AAnalyst 200 Perkin-Elmer) a una longitud de onda de 357.9 nm y en la fase orgánica por balance de materia.

Resultados

Después de múltiples cálculos de coeficientes de transferencia de masa y parámetros de diseño se presentan en la tabla 3 los datos finales, que son el resultado de promedio de los datos más similares obtenidos de ensayos de laboratorio.

Tabla 3. Parámetros de diseño de las columnas para cada etapa del proceso de recuperación.

Etapa	Coefficiente de transferencia de masa (kgmol/m ² hr)	Diámetro (m)	Altura (m)
Extracción	0.0367	0.019	1.419
Desextracción	0.3202	0.019	0.937

Cabe mencionar que estos datos también fueron seleccionados en base a los materiales que se tenían disponibles para la construcción de las columnas que se utilizaron para realizar los experimentos.

Con ayuda de los resultados de experimentos anteriores y los datos iniciales se procede a diseñar la columna la cual se presenta en la Figura 4, la cual opera en flujo en contracorriente, esta columna se utiliza tanto para la etapa de extracción como desextracción, las especificaciones de la misma y condiciones de operación se muestran en la Tabla 4.

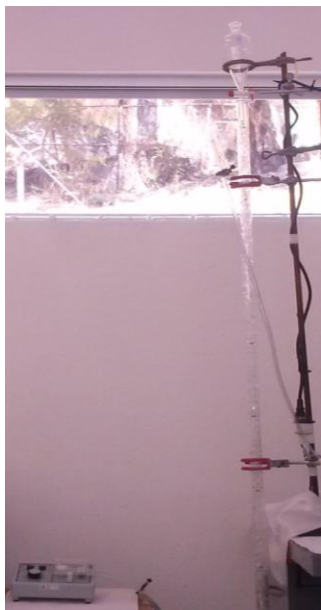


Figura 4. Diseño experimental para la operación de las columnas de extracción y desextracción en contracorriente.

Tabla 4. Condiciones de operación de las columnas de extracción y desextracción.

Datos	Valor	Unidades
Concentración inicial de fase acuosa	100	mg/L
pH	4 ± 0.05	---
Empaque de anillos raschig	13	mm
Flujo de la fase acuosa	4.25	mL/min
Flujo de la fase orgánica	4.25	mL/min

A continuación se presentan los resultados como rendimientos obtenidos de las etapas de extracción y desextracción presentados en las figuras 5 y 6 respectivamente. Las columnas fueron operadas de manera similar y en el caso de la columna de desextracción solamente se acorto el área de contacto hasta la altura calculada agregando una salida adicional a la columna.

Se observa que para ambos casos se logra un buen porcentaje de recuperación y a pesar de que existen fluctuaciones las concentraciones finales obtenidas son muy similares a las teóricas utilizadas para el diseño las cuales fueron del 100%.

Debido al consumo de reactivos no se opera por más tiempo pero se espera un comportamiento muy similar al último valor de concentración para tiempos subsecuentes.

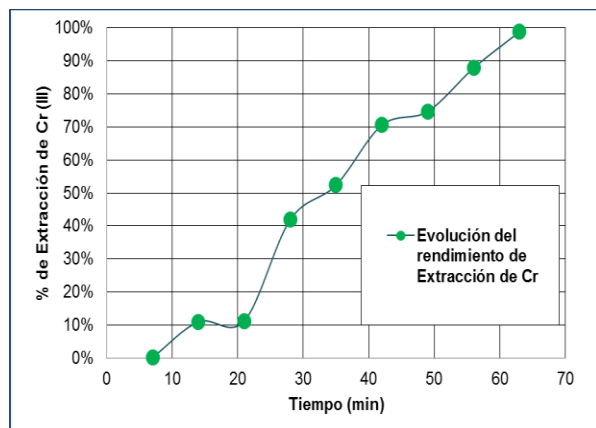


Figura 5. Evolución del rendimiento de extracción para la remoción de cromo (III) en la columna de extracción. Fase acuosa: $\text{Cr(III)} 100 \pm 2$ (mg/L).

Fase orgánica: Cyanex 272, 0.3 (mol/L) en keroseno, decanol 10 % (v/v).

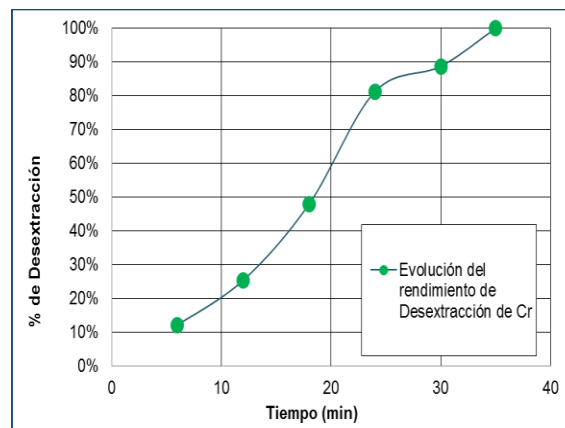


Figura 6. Evolución del rendimiento de desextracción para la remoción de cromo (III) en la columna de desextracción. Fase acuosa: $\text{Cr(III)} 100 \pm 2$ (mg/L).

Fase orgánica: Cyanex 272, 0.3 (mol/L) en keroseno, decanol 10 % (v/v), Cr(III) .



Conclusiones

Al finalizar el estudio se puede decir que el objetivo principal se cumplió ya que fue posible realizar el diseño y estudio de extracción y desextracción en la columna construida.

Para el caso de las columnas de extracción y desextracción se utilizó solo una etapa ambas a diferentes alturas 1.41 y 0.93 m respectivamente, las cuales se desempeñaron muy bien al momento de las operaciones de extracción y desextracción.

De este estudio se puede proponer un proceso en continuo en contracorriente utilizando columnas de extracción y desextracción empacadas, como una buena alternativa para remover el cromo presente en efluentes de la industria curtidora. Cabe mencionar que debido a la programación flexible y en paquetes computacionales, (a los que la mayoría de las empresas pueden tener acceso), la columna puede escalarse a niveles industriales.

Referencias

- 1) Aguilar, R.B. (2009). Tesis de licenciatura ingeniería química, Universidad de Guanajuato, pp. 1-3.
- 2) Norma Oficial Mexicana NOM 001-1996-semarnat, (2003). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria Del curtido y acabado en pieles. Diario oficial de la federación. pp. 4-14.
- 3) Macchi, G., Pettine, M., Santori, M., Tiravanti, G. A (1991). Bench study on chromium recovery from tannery sludge. Water Resaerch, pp. 1019.
- 4) Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, F.S., Gutiérrez-Corona, H., Loza-Tavera, J.C., Torres-Guzmán, J.C. y Moreno-Sánchez, R. Interactions of chromium with microorganisms and plants, FEMS Microbiology Review (25), pp. 333-347.
- 5) Treybal, R.E. (2003). Operaciones de Transferencia de Masa, McGraw-Hill, México, pp. 529-532.
- 6) McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P., (2001). Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, Singapore, pp. 747-766.
- 7) Hernández Pacheco, A., Noyola, J.L. (2007) The Milpillas project. Cytec Solutions (13), pp. 2-4.
- 8) Geankoplis C.J, (1998), "Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias" 3a Edición; Ed. CECSA; México; pp. 791-800.
- 9) Pandey, B.D., Cote G., Bauer D. (1996). Extraction of chromium (III) from spent tanning baths, Hydrometallurgy (40), pp. 3, 343-357.