

## USO DE CENIZA VOLANTE EN LA REMOCIÓN DE CROMO (III) DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS DE CURTIEMBRES

*Edison Gil Pavas\* y Carlos Saldarriaga Molina\**

Recibido: Marzo 2/98 - Aceptado: Julio 24/98

**Keywords:** flying ash, tannery waste waters, chromium, zeolites.

### RESUMEN

El presente estudio describe un método simple y económico para la remoción de cromo (III) de efluentes líquidos de la industria de curtiembres utilizando ceniza volante. El proceso se llevó a cabo en forma discontinua utilizando como variables la masa de ceniza volante, el tiempo de contacto y la temperatura o el pH. Con estas variables se realizó un diseño de experimentos tipo Box-Wilson, el cual se optimizó posteriormente empleando un programa estadístico. Se utilizó una ceniza volante original y otra sometida a un tratamiento químico. Los resultados mostraron la posibilidad de bajar concentración inicial de cromo de 1850 ppm a una final de 0,008 ppm, cumpliendo así con las exigencias ambientales sobre este agente contaminante.

### ABSTRACT

This study describes a simple and economic method for the removal of chromium (III) from tannery waste waters using flying ash. The process is carried out batch-wise utilizing as variables the mass of flying ash, the time of

contact and the temperature or pH. With these variables a Box-Wilson type of experimental design was done, which was then optimized with a statistical program. One as-received flying ash was utilized in the work as well as another one chemically treated. The results show the possibility of lowering the initial concentration in the waste liquor from 1850 ppm to 0,008, complying this way with environmental exigencies about this contaminant.

### INTRODUCCIÓN

Durante siglos, la humanidad ha utilizado los recursos naturales sin mayor preocupación por su posible extinción ni por los cambios irreversibles que una utilización indiscriminada de aquellos podría generar en la misma naturaleza.

La satisfacción de necesidades vitales de alimentación, vivienda y vestido fue sustituyéndose, como objetivo social, por metas de comodidad y bienestar que dependían de lo que la tecnología y la industria pudieran brindar. De este modo el desarrollo industrial se convirtió en la meta de crecimiento de todos los pueblos, pero cuando este desarrollo llegó a ciertos niveles, se encontró con la paradoja de que la calidad de vida, que pretendía mejorar, se veía afectada por las secuelas de la polución y desmejoramiento del medio que trajo consigo este proceso de industrialización.

Así, los planes de desarrollo que se medían en simples cifras de incremento del producto interno bruto, comenzaron

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Apartado 1226, Medellín, Colombia.

e-mail pedgp790@jaibana.udea.edu.co

a considerar factores algo más intangibles, pero vitales, como son los de protección de los recursos naturales y del medio ambiente.

Dentro de estos recursos, los de tipo hídrico, han sido objeto de especial interés y preocupación, siendo necesarios para cualquier actividad industrial, agrícola o simplemente de supervivencia humana.

La comprensión de esta realidad ha hecho que los gobiernos, iniciando con los países desarrollados, hayan comenzado a legislar y controlar el uso, la conservación y la descarga de las corrientes hídricas. El gobierno Colombiano no se ha quedado atrás y en su constitución dedica dos artículos referentes al medio ambiente.

Tradicionalmente, las curtiembres han aparecido ante el mundo como algunas de las industrias más sucias y contaminantes. Esa reputación la adquirieron desde hace cientos de años cuando, en aquel entonces, el artesano del cuero aplicaba métodos y procedimientos rudimentarios en su elaboración, propiciando un deterioro del medio ambiente.

A pesar de la gran tecnología presente en el mundo, las condiciones que hicieron colocar a las curtiembres en esa indeseable posición, aún existen parcialmente y han dado motivo para el cierre de muchas de ellas, las cuales por su localización en centros urbanos resultan ser las más perjudiciales. A las curtiembres que subsistan y a las que surjan, les corresponde enfrentar y remediar ese problema, buscando mejorar la condición ambiental y la imagen que de ellas se tiene.

Las curtiembres en su proceso de curtición utilizan sales de cromo, ya que éstas proporcionan mejores características al cuero, más resistencia, mayor durabilidad y además evita la putrefacción con el agua. No obstante, el cromo

es un metal altamente peligroso, el cual tiene efectos nocivos para la salud y el medio ambiente. En los seres humanos puede producir fibrosis pulmonar y fibrosis hepática, debido a que este metal se acumula en las células; también produce problemas en la piel y daños irreparables en la sensibilidad por atrofia del sistema nervioso periférico, entre otros.

Por otro lado, la disposición de residuos sólidos es uno de los mayores problemas que enfrentan los países industrializados. Cientos de miles de toneladas de residuos sólidos se generan anualmente como resultado de la manufactura de diferentes bienes y servicios. Las cenizas volantes pertenecen a este género de contaminantes sólidos, los cuales constituyen un subproducto de los hornos de combustión del carbón. Actualmente se está utilizando una parte para producir cemento y asfalto y la otra como material de relleno. Sin embargo, estudios recientes muestran las características y virtudes que presenta este tipo de materiales, como adsorbentes e intercambiadores iónicos, a partir de los cuales se pueden sintetizar zeolitas, y emplearlas para la remoción de metales potencialmente tóxicos, como el cromo (1,2,3).

En el presente estudio se utiliza una ceniza volante original y otra tratada químicamente para la remoción de cromo con resultados excelentes. Se caracteriza la ceniza por difracción de rayos X y análisis termogravimétrico (TGA). Se determina la capacidad de adsorción, la isoterma de adsorción de la ceniza volante original, se programan las diferentes corridas recurriendo a un diseño de experimentos de Box-Wilson, y se realiza un análisis estadístico de los resultados (4).

## MATERIALES Y MÉTODOS

La ceniza volante utilizada en este estudio es un subproducto de los hornos

de combustión de la empresa de textiles Fabricato de Medellín. Los principales constituyentes inorgánicos de las cenizas volantes, además de material carbonáceo, son aluminosilicatos, mullita, hematita, cuarzo y algunos óxidos que se encuentran en proporciones menores.

El análisis de difracción de rayos X se utilizó para caracterizar la ceniza volante y, además, para observar los cambios que sufre el material al ser tratado químicamente y al ser expuesto al proceso de remoción de cromo. Éste se llevó a cabo en un difractómetro marca Rigaku, tipo Miniflex, utilizando radiación de cobre (CuK $\alpha$ ) a 40 kV y 30 mA y un barrido de 2°/minuto. La figura 1 (arriba) muestra el análisis de difracción de rayos X de la ceniza original, donde se evidencia la cristalinidad del material y se observa la presencia de cuarzo (Q) y mullita (M). En la parte inferior de la figura se muestra el patrón

de difracción de la ceniza volante tratada, donde se advierte un cambio de fase y aparece una mezcla de las zeolitas sodalita (S) y cancrinita (C).

Lo que en este trabajo se denomina "ceniza volante tratada" se preparó pesando 20 gramos de ceniza volante original y adicionándolos a 100 mililitros de solución de NaOH 3,5 molar; la mezcla se agitó durante media hora, se selló en un recipiente de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón y se calentó a 100 °C, a presión autógena, durante 24 horas. El sólido se filtró y se lavó con agua desionizada y finalmente se secó a una temperatura de 50 °C.

La solución de cromo utilizada fue el licor residual proveniente de una curtiembre, el cual presentaba una concentración inicial de 1850 ppm. Los análisis químicos se realizaron por colorimetría, en un Spectronic 20, Bausch & Lomb, empleando el método recomen-

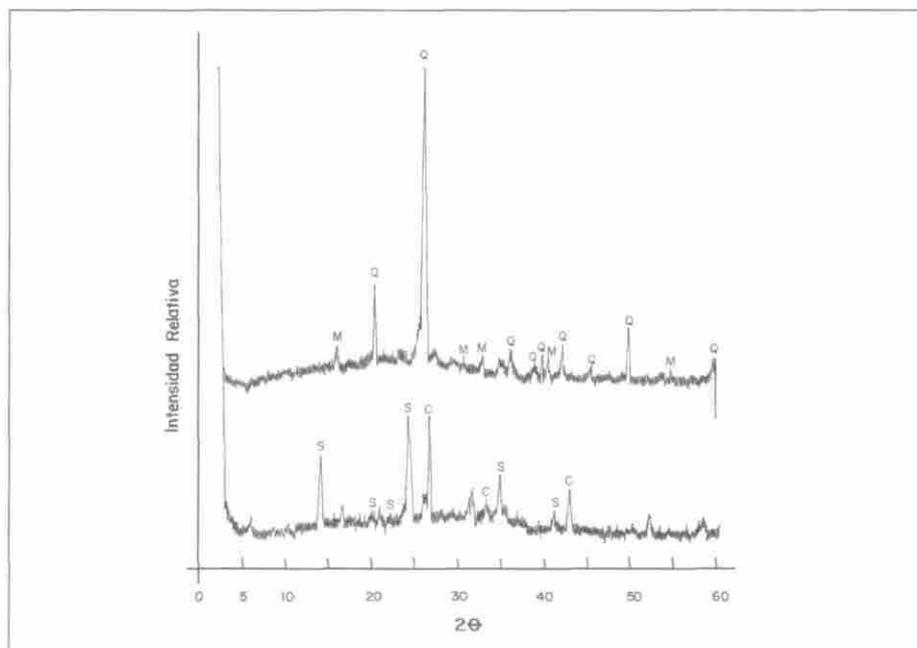


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de la ceniza volante original (arriba) y ceniza tratada químicamente (abajo). M (mullita), Q (cuarzo), S (sodalita) y C (cancrinita).

dado en el Standard Methods (5), y por absorción atómica, obteniéndose los mismos resultados.

## PARTE EXPERIMENTAL

La operación de remoción de cromo se llevó a cabo de manera discontinua, con la ceniza volante original y la tratada, utilizando un vaso de precipitados de 100 mL, el cual contenía 50 mL del licor real de cromo a tratar y la ceniza volante (10-20 gramos). El sistema se dejó bajo agitación durante un tiempo determinado (30-60 minutos), en un rango de temperaturas entre 25 y 50 °C, luego de lo cual se filtró y, a la solución filtrada, se le determinó la concentración de cromo. Utilizando los anteriores límites, se programaron 15 experimentos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se determinó la capacidad de adsorción de la ceniza volante original obteniéndose un valor de 1,1048 meq de

cromo/gramo de ceniza, cifra que se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura (2,3).

Se realizó la isoterma de adsorción, la cual exhibió la forma de una S, característica de resinas bifuncionales, en este caso con grupos ácidos débiles y fuertes. En las mallas moleculares de tipo zeolítico se observan sitios de intercambio diferentes y las isotermas son bifuncionales, como si surgieran de la superposición de dos isotermas regulares.

La figura 2, muestra el análisis termogravimétrico realizado a la ceniza volante original. Se observa una pérdida de peso cercana al 7% hasta 100 °C, debido a la humedad presente en el material. De 100 °C a 430 °C no hay una pérdida significativa. Sin embargo, de 430 °C en adelante, se observa un cambio drástico de pendiente en la curva posiblemente debido a la evolución de derivados del carbono. El análisis se llevó a cabo hasta una temperatura final de 950 °C y la pérdida de peso en ningún momento se estabilizó (6).

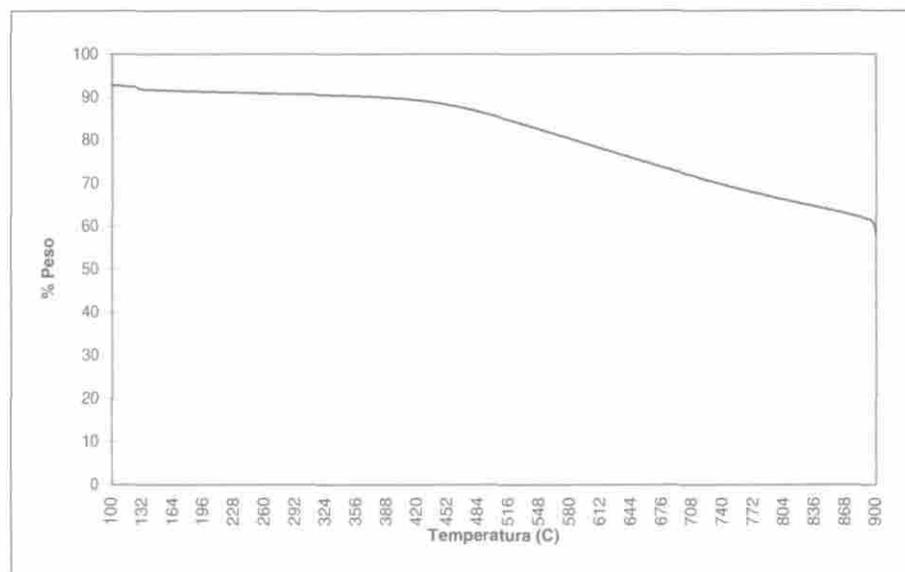


Figura 2. Análisis termogravimétrico de la ceniza volante original

### Análisis estadístico.

El análisis estadístico se fundamentó en los resultados obtenidos a partir del diseño experimental, los cuales se pueden apreciar en la tabla 1. Las variables son el tiempo, la temperatura y la masa de ceniza volante. En la tabla 2 se registran los resultados obtenidos teniendo como variables el tiempo, el pH y la masa de ceniza volante.

Se observa claramente que los resultados obtenidos en la tabla 1, son notablemente mejores que los reportados en la tabla 2, lo que sugiere que el efecto de la variable temperatura es más significativo sobre el proceso que la variable pH. Por tal motivo se recurre a los resultados obtenidos en la tabla 1 para realizar el análisis estadístico.

Para el análisis estadístico se empleó el programa para computadora STATGRAPHICS (7). Después de suministrar cada uno de los valores de las diferentes corridas, se hizo un análisis de varianza, el cual se muestra en la tabla

3. Allí puede verse cuáles son los factores más significativos dentro del diseño experimental. Se observa claramente cómo el factor tiempo y las interacciones de los otros factores que se presentan con él, son poco significativos, debido a que la probabilidad (P-valor) es mayor que 0,05. Según lo indica la teoría estadística, debería prescindirse del factor tiempo; sin embargo, la parte científica del proceso sugiere todo lo contrario, que el tiempo es un factor importante y no puede eliminarse como tal. Las que sí podrían eliminarse son las interacciones que se presentan con él, ya que no contribuyen notablemente en el proceso.

Eliminando las interacciones con el factor tiempo, se recalcula el modelo. En la tabla 4 se aprecia cómo el modelo mejora ostensiblemente; la probabilidad de cada uno de los factores es mucho mejor, incluyendo el factor tiempo, lo cual sugiere que éste es el más adecuado.

Con los datos de tabla 4 se obtiene la ecuación [1] y, a partir de ésta, se gene-

**Tabla 1. Resultados del diseño de experimentos (Box-Wilson). Variables independientes: tiempo, temperatura y masa de ceniza.**

Experimento Número	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Masa (gramos)	Conc. Cr [ppm] <sub>final</sub>	pH <sub>final</sub>
1	30	38	15	200	7,00
2	36	45	18	3,5	7,54
3	36	31	12	650	6,72
4	36	31	18	250	6,99
5	36	45	12	72,5	7,04
6	45	25	15	500	7,00
7	45	38	10	715	6,60
8	45	38	20	17,5	7,30
9	45	38	15	96,0	7,33
10	45	50	15	1,0	7,00
11	54	31	12	590	6,98
12	54	31	18	105	7,22
13	54	45	18	8x10 <sup>-3</sup>	7,60
14	54	45	12	28,75	7,35
15	60	38	15	40	7,40

**Tabla 2. Resultados del diseño de experimentos (Box-Wilson). Variables Independientes: tiempo, pH y masa de ceniza.**

Experimento Número	Tiempo (minutos)	pH <sub>inicial</sub>	Masa (gramos)	Conc. Cr [ppm] <sub>final</sub>	pH <sub>final</sub>
1	30	6,0	15	175	7,53
2	36	7,0	18	6,0	8,82
3	36	5,0	12	350	7,04
4	36	5,0	18	320	7,80
5	36	7,0	12	50,0	7,95
6	45	4,0	15	500	7,00
7	45	6,0	10	175	7,28
8	45	6,0	20	9,0	8,43
9	45	6,0	15	100	8,02
10	45	8,0	15	35	8,50
11	54	5,0	12	325	7,23
12	54	5,0	18	105	8,16
13	54	7,0	18	12	8,76
14	54	7,0	12	28	8,32
15	60	6,0	15	35	8,16

**Tabla 3. Análisis de varianza.**

EFEECTO	SUMA DE CUADRADOS	P-Valor
A: Tiempo	20012,115	0,1461
B: Temperatura	396045,899	0,0006
C: Masa	342743,840	0,0008
AB	3110,948	0,5347
AC	250,231	0,8570
BC	77471,895	0,0196
AA	15,164	0,9646
BB	13022,072	0,2240
CC	44891,712	0,0497
Total	33821,599	
Cuadrado de la regresión	0,9644	

**Tabla 4. Análisis de varianza modificado.**

EFEECTO	SUMA DE CUADRADOS	P-Valor
A: Tiempo	20012,115	0,0717
B: Temperatura	396045,899	0,0000
C: Masa	342743,840	0,0000
BC	77471,895	0,0035
BB	21252,219	0,0650
CC	74789,381	0,0039
Total	33821,599	
Cuadrado de la regresión	0,960846	

ra la superficie de respuesta de contorno de la figura 3. Una inspección de la superficie de respuesta revela que la mejor remoción de cromo se logra con 16,2 g de ceniza volante original a una temperatura de 45,5 °C. La exploración de la superficie de respuesta es un aspecto básico en el diseño experimental.

$$Y = 96.271475 - 37.827082A - 168.278683B - 156.545711C - 98.40725BC + 45.143706B^2 + 3.81857C^2 \quad [1]$$

donde  $Y$  es la concentración de cromo.

### Resultados de la ceniza volante tratada.

En la tabla 5, se registran los datos obtenidos en los experimentos de remoción de cromo utilizando 15 gramos de ceniza volante tratada por 50 mL de solución; el proceso se realizó a temperatura ambiente.

En la tabla 6, se muestran los datos obtenidos en la remoción de cromo, empleando 10 gramos de ceniza volante

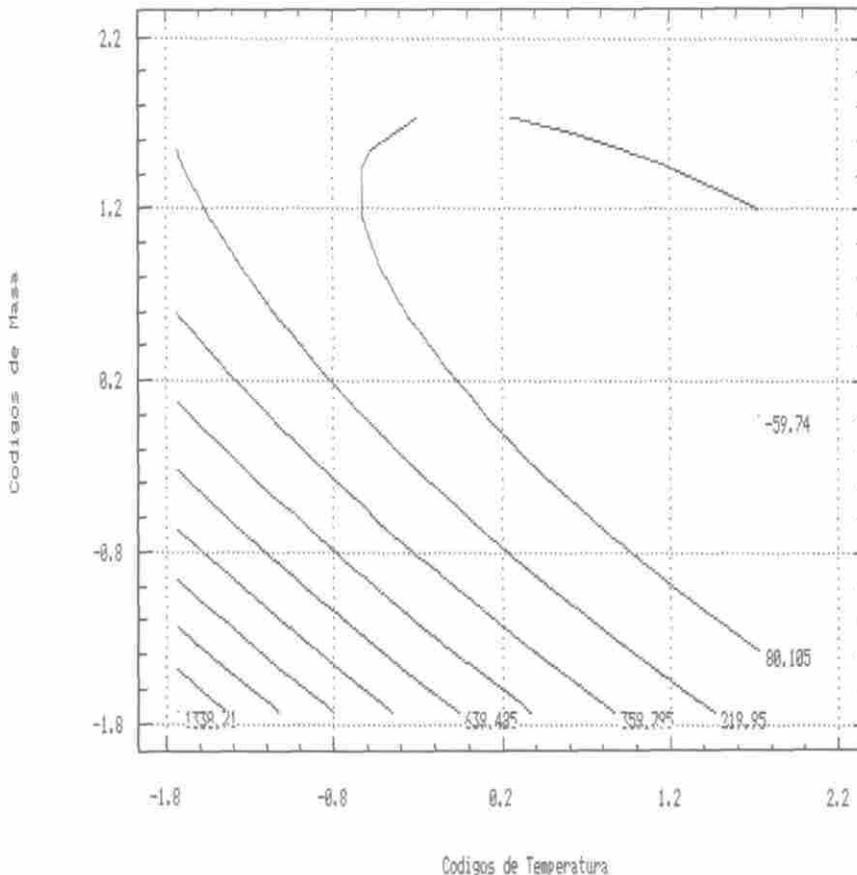


Figura 3. Superficie de respuesta de contorno.

tratada por 50 mL de solución; el proceso se realizó a una temperatura de 50 °C.

De acuerdo con los resultados reportados en las tablas 5 y 6 se observa que estos valores son significativamente mejores que los reportados en la tabla 1. La remoción de cromo mejora notablemente al tratar la ceniza volante químicamente, quizás, debido a la formación parcial de material zeolítico.

## CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio, permiten concluir que el cromo residual, proveniente de los efluentes líquidos de la industria de curtiembres, en su estado de oxidación III se puede eliminar, utilizando una malla molecular mezclada con material carbonáceo, presente en el producto de desecho conocido como "ceniza volante".

El método utilizado constituye una alternativa simple y económica para la

remoción de  $\text{Cr}^{+3}$  y podría extenderse a estudios con otros metales potencialmente tóxicos.

Los procesos con ceniza volante tratada químicamente exhiben mejores resultados que los llevados a cabo con la ceniza volante original debido a que, al tratar el material, se forman diferentes zeolitas, incrementando su capacidad de remoción y mejorando sus propiedades cristalinas.

Es notorio cómo, al ir incrementando la temperatura del sistema, el proceso de remoción mejora considerablemente, debido a que existe una mayor velocidad de difusión de iones cromo de la solución hacia el adsorbente.

De una forma directa, se contribuye a disminuir otro agente contaminante como es el de la ceniza volante, del cual se generan toneladas diariamente.

En el proceso de remoción de cromo se atribuye una parte a la adsorción oca-

**Tabla 5. Remoción de cromo con ceniza volante tratada (masa 15 g. T= 25°C).**

Tiempo (Minutos)	Concentración Cr [ppm] <sub>inicial</sub>	Concentración Cr [ppm] <sub>final</sub>	pH <sub>inicial</sub>	pH <sub>final</sub>
0,0	1850	1850	4,0	4,0
60,0	1850	4,00	4,0	7,0
120,0	1850	2,75	4,0	7,0
180,0	1850	0,45	4,0	7,0

**Tabla 6. Remoción de cromo con ceniza volante tratada (masa 10 g. T= 50°C).**

Tiempo (Minutos)	Concentración Cr [ppm] <sub>inicial</sub>	Concentración Cr [ppm] <sub>final</sub>	pH <sub>inicial</sub>	pH <sub>final</sub>
0,0	1850	1850	4,0	4,0
15,0	1850	4,5	4,0	7,0
30,0	1850	0,3571	4,0	7,0
45,0	1850	0,280	4,0	7,0
60,0	1850	0,031	4,0	7,0

sionada por el carbón presente en la ceniza y la otra al intercambio iónico ocasionado por las características zeolíticas que presenta la ceniza.

Con lo anterior se espera contribuir al saneamiento de los diferentes ríos y demás fuentes receptoras que están siendo sometidas al gran flagelo de la contaminación con cromo.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue financiado, en parte, por COLCIENCIAS, dentro de un proyecto de investigación encaminado al uso de mallas moleculares en la descontaminación de desechos líquidos y otra parte por la Universidad de Antioquia.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Cheng-Fang Lin; Hsing-Cheng Hsi. Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materials. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1109.
2. Singe, Arie; Berkgaut Vadim. Cation exchange properties of hidrothermally treated coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1748.
3. Amrhein Christopher; Haghnia Gholam; Tai Soon Kim; Paul Musher; Ryan Gagajena; Tedros Amanios; Laura de Latorre. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. *Environmental Science and Technology.* **1996**, 30, N.3, 735.
4. Perry, John H. *Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill Company, New York, fourth edition, **1963**.
5. APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods, for the examination of water and wastewater*, **1989**.
6. Gil Pavas, Edison H. *Remoción de cromo de la industria de curtiembres utilizando mallas moleculares*. Tesis Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Ingeniería Química, Santafé de Bogotá, **1997**.
7. Statgraphics, *Statistical Graphics System*, versión 7.1, **1993**.