

# *Adecuación de una técnica basada en el uso de cáscara de naranja y cal comercial para la reducción de los niveles de cromo en aguas residuales*

## */ Suitability of a technique based on the use of commercial orange peel and lime for the reduction of chromium levels in wastewater*

Olga Lucia Borda Prada

Magister en Docencia de la Química. Especialista en Pedagogía y Docencia Universitaria, Docente, Universidad La Gran Colombia-Facultad de Ingeniería Civil, Bogotá, Colombia. olga.borda@ugc.edu.co.

Fecha de recepción: 18/06/2014

Fecha de aceptación: 23/09/2014

### Resumen

Se presentan los resultados de una investigación relacionada con la adecuación de una técnica analítica para la remoción de cromo en muestras de aguas residuales provenientes de curtiembres, tomadas en puntos de descarga sobre el río Tunjuelito del barrio San Benito, Bogotá D.C. Se propone la adecuación de un procedimiento para la reducción de los niveles de cromo que consiste en una precipitación con cal, previa reducción (pre-reducción) del cromo hexavalente a cromo trivalente haciendo uso de la cáscara de naranja, lo cual podría constituirse en un procedimiento adecuado en la medida que sea fácil de implementar, eficiente y de bajo costo, dado que las propuestas consultadas no ofrecen simultáneamente estas ventajas.

Los resultados de esta investigación podrían constituirse en una fuente de información relevante para la construcción de plantas de tratamiento de aguas residuales en las que se

favorezca el control del nivel de contaminación por cromo, lo cual evitaría que esta sustancia se disperse a través de fuentes hídricas como el río Tunjuelito.

### Palabras clave

Cromo trivalente, cromo hexavalente, agua residual, cal comercial, cascara de naranja.

### Abstract

The results of an ongoing investigation related to the adequacy of an analytical technique for the removal of chromium in samples of wastewater from tanneries discharge points taken on Tunjuelito river San Benito neighborhood, Bogotá DC is presented here. It is therefore proposed for the adjustment of a process for reducing the levels of chromium which is a lime precipitation, upon reduction (pre-reduction) of hexavalent chromium to trivalent chromium using orange peel, which may become in an appropriate procedure to the extent that is

Para citar este artículo / To cite this article

O. Borda. Adecuación de una técnica basada en el uso de cascara de naranja y el cal comercial para la reducción de los niveles de cromo en aguas residuales. Revista Ingenieros Militares, No.9, pp. 31-38. 2014.

easy to implement, efficient and low cost, since the proposals consulted do not offer these advantages simultaneously.

The results of this research could be a source of information relevant to the construction of treatment plants wastewater which control the level of contamination by chromium favors, which would prevent this substance is dispersed through water sources Tunjuelito as river.

## Keywords

Trivalent chromium, hexavalent chromium, wastewater, commercial lime, orange peel.

## Introducción

El cromo es una sustancia peligrosa que se transporta en el agua y que puede ser absorbido por los vegetales, de modo que su ingreso en los organismos vivos, no solo a nivel local sino regional, ocurre principalmente a través del recurso hídrico y de los alimentos. Esta sustancia al ingresar a los organismos ya sea por ingestión, contacto o inhalación, genera efectos muy nocivos de orden genético, mutagénico y carcinógeno. De esta manera, los altos niveles de cromo en las aguas residuales generadas en curtiembres, que implementan procedimientos de curtido al cromo, representan una amenaza para los organismos vivos [1]-[5].

El decreto del Ministerio de Agricultura [6], establece como límite máximo permisible una concentración de 0,05 ppm de cromo en los residuos líquidos cuando la destinación del recurso es para consumo humano y doméstico, y 0,1 ppm de cromo en los residuos líquidos como valor admisible para la destinación del recurso para uso agrícola y pecuario.

Resulta preocupante el amplio uso del cromo en procesos industriales, como los que se llevan a cabo en la industria textil, caso particular los procedimientos de curtido, que se constituyen en una de las principales fuentes de contaminación por este metal pesado [1], [7], [8], el cual se dispersa en el ambiente sobre todo a través de las aguas residuales generadas. En

Colombia se encuentran funcionando del orden de 800 curtiembres, el 60% se ubican en Bogotá, D.C. y su sabana, con la mayoría de su concentración (90%) en la localidad de Tunjuelito, principalmente en el barrio San Benito [9].

Los altos niveles de cromo generados en curtiembres que implementan este proceso han motivado el planteamiento de propuestas orientadas a reducir los niveles de contaminación causada por esta sustancia. De las propuestas identificadas, unas se basan en la fitorremediación y otras en el tratamiento con sustancias químicas. Las propuestas basadas en la fitorremediación presentan como inconveniente, que para reducir los niveles de cromo de manera continua se requiere mantener cultivos de plantas en todas las épocas del año, esto es difícil de lograr, sobre todo si se toma en cuenta la inestabilidad climática. Por otra parte, las propuestas identificadas que se basan en el tratamiento con sustancias químicas conllevan altos costos económicos y efectos negativos para la salud y el ambiente, sobre todo cuando implique el tratamiento de aguas contaminadas de manera continua y a gran escala.

En este contexto, a continuación se presenta una investigación relacionada con la adecuación de una técnica para reducir los niveles de cromo en aguas residuales de curtiembre, esto es, un procedimiento fácil de implementar en cualquier época del año, económico y eficiente que permita reducir los niveles de cromo para evitar su dispersión a través del recurso hídrico como lo es el río Tunjuelito.

La técnica incluye la pre-reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente, teniendo en cuenta que las formas iónicas del cromo pueden cambiar [10], así por ejemplo, los tipos de cromo (6+) y de cromo (3+) se convierten entre sí en el agua y en el organismo humano dependiendo de las condiciones ambientales, por lo que reducir solo una forma de cromo no tomaría en cuenta todo el cromo presente potencialmente nocivo para la salud. Así, en la adecuación del procedimiento propuesto en este documento, se plantea la necesidad de hacer uso de agentes reductores económicos como los contenidos en la cáscara de naranja para re-

ducir el cromo hexavalente a cromo trivalente, seguido de la precipitación con cal comercial.

En el marco de la línea de hidrotecnia, a través de esta investigación se hacen aportes relevantes relacionados con la cuantificación de los niveles de cromo en aguas residuales, con lo cual se evalúa el impacto de estas aguas sobre una fuente hídrica como el río Tunjuelito, adicionalmente se aporta al desarrollo de trabajos orientados al diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales.

## Metodología

En el marco de la problemática descrita en este documento se implementa una investigación de tipo cuantitativo, que consiste en evaluar desde este enfoque los niveles de residuos de cromo antes y después de adecuar e implementar un procedimiento de reducción de niveles de este metal.

En este contexto por adecuación se entiende la optimización de los parámetros que constituyen la variable independiente: masa de cal, masa de cascara de naranja y PH.

Para el estudio de los parámetros de la variable independiente y la evaluación del efecto sobre la variable dependiente (niveles de residuos de cromo) se desarrollaron las siguientes fases:

### *Fase 1: Recolección o toma de muestras y determinación del contenido de cromo*

#### Toma de muestras

En este apartado se adoptan y presentan algunas de las recomendaciones para la toma de muestras descritas en los métodos normaliza-

dos para el análisis de aguas potables y residuales [11]. En la tabla 1 se muestran las recomendaciones relacionadas con el muestreo de aguas residuales.

La elección del lugar, la profundidad y la frecuencia de las tomas de muestras se realizó de acuerdo con las condiciones locales y el objeto del estudio. En cualquier caso se debe evitar la espuma superficial.

### *Determinación de los niveles de cromo por absorción atómica (AA)*

La determinación de cromo se hizo con base en recomendaciones descritas en el método 3111B, método directo de llama aire-acetileno de la APHA, AWWA, WPCF (1985) y el manual de métodos analíticos para espectrofotometría de absorción atómica de [12].

El procedimiento para la determinación de cromo incluye lo siguiente:

#### *Preparación de soluciones*

##### *Solución patrón de cromo 100 ppm*

Se disponen 0,0100 gramos de cromo metálico en un vaso de precipitados de 100 ml. Se adiciona una mínima cantidad de HNO<sub>3</sub> 1:1 y 3 ml de ácido clorhídrico (HCl 37% R.A.). Se tapa con vidrio de reloj. Seguido de esto se coloca en plancha eléctrica calentando hasta ebullición moderada durante 10 minutos y se lleva casi hasta sequedad. Se deja enfriar y mediante embudo de vidrio se transfiere a balón volumétrico de 100 ml lavando con agua desionizada caliente. Dejar enfriar la solución y llevar hasta el aforo con ácido clorhídrico 0,1N. Tapar.

Soluciones patrón de trabajo 1; 2; 3 y 5 ppm

**Tabla 1.** Recomendaciones generales para la toma de muestras de agua residual. Fuente: [11].

Determinación	Envase	Cantidad mínima de muestra	Conservación	Tiempo máximo recomendado
Metales, en general	De plástico (polietileno o equivalente) o vidrio lavados con HNO <sub>3</sub> (1+1)	500ml	Filtrar inmediatamente y añadir HNO <sub>3</sub> hasta pH<2	6 meses

Agitar la solución de cromo de 100 ppm. Con pipetas volumétricas medir 2; 4; 6; y 10 ml de la solución de cromo 100 ppm y transferir a balones volumétricos de 200 ml. Con ácido clorhídrico 0,5N llevar hasta el aforo y tapar.

*Preparación y digestión de la muestra de agua residual Digestión de la muestra*

Bajo cabina de extracción colocar 10 ml de muestra de agua residual en vaso de precipitados de 50 ml, adicionar ácido nítrico concentrado (3 ml de HNO<sub>3</sub> 65%). En plancha eléctrica calentar hasta ebullición moderada y mantener en digestión durante 15 minutos. Retirar de la plancha eléctrica y dejar enfriar.

*Filtración y dilución*

Lavar (usando frasco lavador) con agua desionizada caliente el vidrio de reloj, recogiendo las aguas de lavado en el mismo vaso de precipitados en que se hizo la digestión, dejar enfriar la solución, filtrar y recoger el filtrado en balón volumétrico de 250 ml. Adicionar agua desionizada hasta el aforo y tapar.

Realizar lectura en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica de acuerdo con los parámetros descritos abajo. Hacer segunda dilución si es necesario, diluyendo con HNO<sub>3</sub> 0,5 N. Calcular contenido de cromo en g Cr/100g de Muestra. En la tabla 2 se muestran los parámetros

del equipo de absorción atómica para la determinación de cromo.

**Tabla 2.** Parámetros instrumentales para la cuantificación de cromo por AA. Fuente: [12].

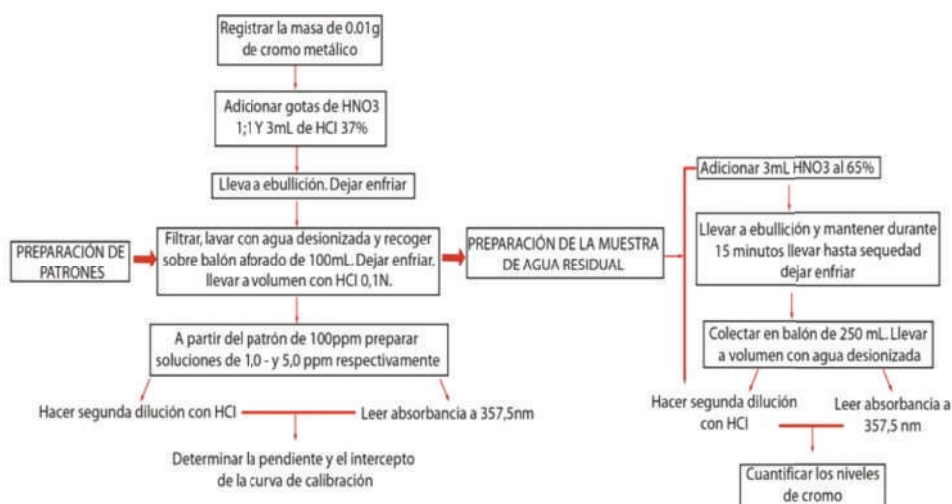
PARÁMETRO	VALOR
Longitud de onda	357.9 nm
Slit	0,7 nm
Sensitividad de chequeo	4,0 ppm
Rango lineal	5,0 ppm
Límite de cuantificación	0,41 ppm
Llama reductora	Aire-Acetileno

En la Figura 1 se sintetiza el procedimiento para la cuantificación de niveles de cromo por absorción atómica.

*Fase 2: Ensayos basados en el uso de cáscara de naranja y cal comercial para la reducción del nivel de cromo en aguas residuales.*

En este sentido se realizaron ensayos relacionados con: la optimización de la masa de cal y cascara de naranja y así mismo con los niveles de pH adecuados para la reducción de los niveles de cromo en la muestra.

A partir de la optimización de estos parámetros se diseñó un procedimiento que incluye la adición previa de cascara de naranja, seguido de un tratamiento con cal para la precipitación del Cr +3 en la muestra de agua residual. En la figura 2 se describe este procedimiento.



**Figura 1.** Cuantificación de niveles de cromo por absorción atómica (AA).

Una vez obtenidos los filtrados en la fase 2, se implementa lo descrito en la fase 1 de este apartado para evaluar los nuevos niveles de cromo obtenidos luego de los ensayos enunciados anteriormente.

## Resultados

*Determinación de los niveles de cromo en aguas residuales de curtiembre por absorción atómica (AA)*

Una vez realizado el muestreo se realizó la determinación inicial de los niveles de cromo a la muestra, según las recomendaciones descritas en el método 3111B -Método directo de llama aire-acetileno- de la APHA, AWWA, WPCF (1985) y el manual de métodos analíticos para espectrofotometría de absorción atómica [12].

Se construyó una curva de calibración, con base en el límite de cuantificación mostrado en la tabla 2 y por interpolación se calculó en

la muestra 854 ppm de cromo. Lo descrito se explicita en la figura 3 y tablas 3 y 4.

**Tabla 3.** Niveles de residuo de cromo en una muestra de agua residual determinados por absorción atómica.

Ppm Cr (mg/L)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom
0,5	27	27	28	27,3
1	53	55	54	54,0
2	111	108	111	110,0
3	171	172	169	170,7
5	279	280	276	278,3

De acuerdo con el decreto 1594 de 1984 del Ministerio de Agricultura que establece como límite máximo permisible una concentración de 0,05 ppm de cromo en los residuos líquidos cuando la destinación del recurso es para consumo humano y doméstico, el valor encontrado en la muestra sugiere implicaciones graves sobre la calidad de las fuentes hídricas y así mismo sobre la salud pública. En este sentido es relevante la adecuación de una técnica experimental para reducir estos niveles de cromo.

**Tabla 4.** Niveles de residuo de cromo en una muestra de agua residual determinados por absorción atómica.

Replica muestra	Muestra (ml)	Promedio Abs "muestra diluida"	Concentración en la curva en ppm (mg/L)	mg/L Cr en muestra con dilución	mg/L Cr promedio
1	10	46,7	0,85	850,0	854
2	10	48,0	0,87	873,8	
3	10	46,0	0,84	838,1	

*Reducción del nivel de cromo en aguas residuales de industrias de curtiembres del barrio San Benito.*

*Evaluación del efecto de cascara de naranja sobre los niveles de cromo.*

Se realizaron ensayos preliminares para evaluar el efecto de la cascara de naranja sobre los niveles de cromo encontrados.

En la figura 4 se muestra una imagen correspondiente a un patrón de cromo +6, el cual se caracteriza por una coloración naranja, luego de la adición de una masa conocida de cascara de naranja la solución se tornó verdosa. Podría concluirse que este residuo orgánico favorece la reducción de Cr +6 a Cr +3 pues este último es de apariencia verdosa.

Se realizaron ensayos con masas variables de cascara de naranja adicionadas a alícuotas de 10mL de muestra de agua residual y mediante estudios de repetitividad se logró determinar que masas por de orden de 0,6g permiten la reducción de los niveles de cromo hasta 785ppm.

Estos niveles se obtuvieron por interpolación, a partir de absorbancias (Abs) de patrones de cromo obtenidas por absorción atómica. En la figura 5 se amplía lo mencionado.

Estos resultados indican que la cascara de naranja tiene un efecto sobre la reducción de niveles de cromo, lo cual podría deberse a una retención en la estructura de este residuo orgánico.

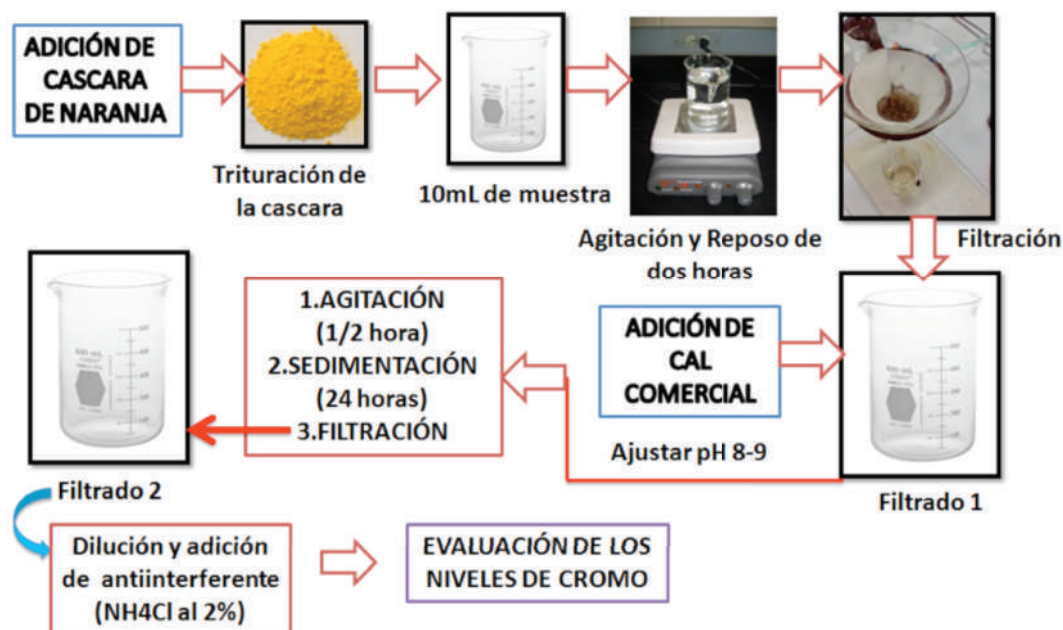


Figura 2. Procedimiento para la reducción de niveles de cromo.

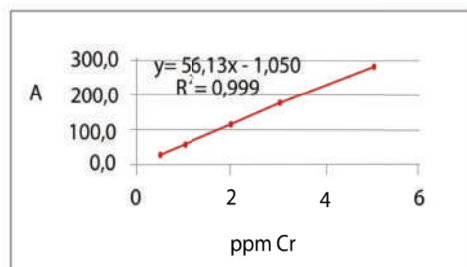


Figura 3. Niveles de residuo de cromo en una muestra de agua residual determinados por absorción atómica.

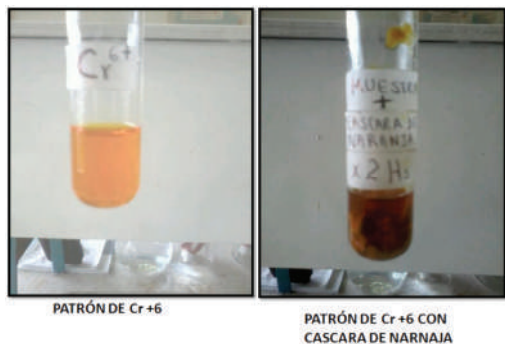
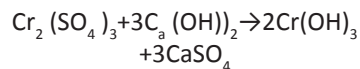


Figura 4. Efecto de la cascara de naranja sobre el Cr +6.

Evaluación del efecto del uso de cascara de naranja y cal comercial sobre los niveles de cromo

De acuerdo con los antecedentes revisados, la cal comercial es un precipitante del Cr +3. Las empresas de curtiembre en el proceso de

curtido hacen uso del  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  para la conversión de la piel en cuero. En esta estructura el cromo es trivalente, así que su precipitación se logró realizando ensayos de adición de diferentes cantidades de cal a alícuotas de 10ml de muestra. En la siguiente ecuación se muestra la precipitación del Cr +3 a  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .



Se logró determinar que masas por el orden de 0,24g de cal permiten una reducción de los niveles de cromo hasta 36,1ppm. Del mismo modo se realizaron ensayos a distintos niveles de pH y se encontró que este parámetro debe ajustarse entre 8 y 9 para lograr una precipitación más efectiva.

Una vez establecido el efecto de la cal sobre los niveles de cromo se implementó lo descrito en la figura 2, con lo cual se concluyó que al adicionar a la muestra cascara de naranja y cal comercial de manera simultánea se logra reducir los niveles de cromo iniciales (854ppm) hasta 10,9ppm. En la tabla 5 y figura 5, se amplían los resultados de esta implementación.

De acuerdo con estos resultados la cascara de naranja tendría incidencia sobre la reducción

de los niveles de cromo así: 1. Retención en su estructura y 2. Reducción química del Cr+6

a Cr+3, seguido de la precipitación con cal comercial.

Tabla 5. Reducción de los niveles de cromo a partir de la adición de cascara de naranja.

Replica	Promedio Abs "muestra diluida"	Concentración en la curva en ppm (mg/L)	mg/L Cr en muestra con dilución	mg/L de promedio
1	43,7	0,80	796,6	785
2	41,7	0,76	760,9	
3	43,7	0,80	796,6	



Figura 5. Reducción de los niveles de cromo a partir de la adición de cascara de naranja.

## Conclusiones

Los niveles de residuos de cromo encontrados en muestras de agua de curtiembre provenientes del sector de San Benito, Bogotá D.C., fueron de 854mg/L. Este valor excede el límite máximo permisible que estipula el decreto 1594 de 1984 del MA, lo cual se constituye en una problemática relevante por el alto nivel toxicológico del cromo. La adición de cascara de naranja permitió la reducción del nivel de cromo en un 8,1%, mientras que la adición de cal comercial favoreció una reducción del orden de 95,8%.

Se diseñó e implementó una técnica para la reducción del nivel de cromo que consiste en la adición de cantidades del orden de 0,6g de cascara de naranja y 0,24g de cal por cada 10ml de muestra de agua residual, con lo cual se lograron reducciones significativas de cromo hasta del 98,7%. Se estableció que los valores de pH en la muestra de agua residual deben ajustarse entre 8 y 9 para lograr una adecuada precipitación del Cr +3.

Resulta necesario implementar nuevos ensayos que permitan optimizar el porcentaje de reducción de cromo obtenido (98,7%). Así por ejemplo, evaluando el efecto de otras propor-

ciones de cal y cascara de naranja.

La técnica diseñada representa bajos costos y ausencia de riesgos relevantes para la salud humana. Esto podría constituirse en referente para el diseño de plantas de tratamiento de aguas residuales en donde previo a los procedimientos de desinfección se implemente a gran escala la reducción de niveles de cromo, antes de que las aguas contaminadas sean vertidas a las fuentes hídricas.

## Referencias

- [1] A. Moral. "Depuración de Cromo III en aguas residuales que contienen alta carga proteica." en *Congreso Nacional del Medio Ambiente. Universidad Pablo de Olavide*. Sevilla. 2010.
- [2] A. Lancheros, G. Vera. "La Fitorremediación en el tratamiento de Aguas Residuales para la Remoción de Cr VI: Aporte del trabajo experimental para la Apropriación del Lenguaje Científico." Tesis de Licenciatura no publicada. Universidad Pedagógica Nacional, Bogotá, Co. 2011.

- [3] O. Pianeta, J. Saavedra, "Estudios de adsorción de cromo, níquel y zinc en solución sobre vermiculita". Tesis Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Co. 2001.
- [4] N. Céspedes, J. Valencia, J. Díaz. "Remoción de cromo VI de soluciones acuosas por adsorción sobre carbones activados modificados." *Rev. Colomb. De Quím.*, vol. 36, no. 3, pp. 305-322. Noviembre, 2007.
- [5] R. Martínez, D. Bautista, P. Sandoval, J. Cárdenas, V. Martínez, I. Acosta. "Remoción y reducción de cromo (6+) en solución por la cáscara de lichee." LitichinensisSoon. Disponible: [http://www.inageq.org.mx/Actas\\_2010/PDF/A6\\_IsmaeoAcosta\\_Resumen\\_1.pdf](http://www.inageq.org.mx/Actas_2010/PDF/A6_IsmaeoAcosta_Resumen_1.pdf) (s.f.), Septiembre 10, 2012.
- [6] *Diario Oficial No. 36.700, del 26 de junio de 1984 MINISTERIO DE AGRICULTURA Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II y el Título III de la Parte III -Libro I- del Decreto - Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos.* Decreto 1594, 1984.
- [7] A. González, J. Jiménez, "Desarrollo de un método para disminuir el cromo III de los desperdicios de la piel curtida y su posterior reciclaje." Tesis Instituto Politécnico Nacional, Mx. 2007.
- [8] E. Cuberos, A. Rodríguez, E. Prieto, "Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembres en Bogotá, Colombia." *Rev. Salud Pública*, vol. 11 no. 2, pp. 278-289, 2009.
- [9] EPA 815-F-10-006. "Cromo (VI) en el agua potable." Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) Consultado en: [http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/upload/Cromo-VI-enelaguapotable\\_QAs.pdf](http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/upload/Cromo-VI-enelaguapotable_QAs.pdf). 2010.
- [10] Pha, Awwa, Wpcf, 1985. *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. 17. Diaz de Santos, S.A., 1992.
- [11] Perkin Elmer. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*. Norwalk, Connecticut. U.S.A.. 1982.
- [12] APH AWW WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 16 Ed. Washington, E.U.A. 1985.