



DISEÑO DE UN PROCESO PARA LA EXTRACCIÓN DE CROMO DE UN RESIDUO DE LA CURTIDURÍA, Y SU IMPLEMENTACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE BIOGAS.

Trabajo terminal para optar por el
Diploma de Especialización de Curtido en Pieles

Presenta

Catalina Leticia De la Rosa Juárez

Tutor

Dr. Javier Antonio Arcibar Orozco

León., Guanajuato, 12 de Diciembre 2017

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente el apoyo y asesoría brindada por parte de mi asesor el Dr. Javier Antonio Arcibar Orozco, quién me dirigió en el desarrollo de este trabajo.

Al Centro de Innovación Aplicada a Tecnologías Competitivas (CIATEC), que me dio las facilidades para seguir preparándome académicamente.

A mi familia, mi esposo e hijos, que me acompañaron en este camino, y me dieron la oportunidad de crecer profesionalmente.

A mis amigos que siempre estuvieron a mi lado para escucharme, ayudarme y aconsejarme.

RESUMEN DEL TRABAJO

Este trabajo presenta una alternativa de uso para un residuo proveniente de la industria curtidora denominado “raspa”. Propone una alternativa de extracción alcalina, con la combinación de los productos químicos hidróxido de sodio y tartrato de potasio. Se analizaron diferentes variables (temperatura de hidrolisis y concentración de reactivos) y su interacción para obtener las condiciones experimentales óptimas para la extracción del cromo.

Se desarrollaron tres pruebas a nivel piloto: la primera para determinar condiciones óptimas de extracción del cromo en un proceso en lote, la segunda con las condiciones en las que se obtuvo mayor material proteínico de las pruebas experimentales en un proceso en continuo y por ultimo una prueba piloto en donde se recirculan baños de la prueba dos.

De los procesos piloto, se recuperó el material proteínico, y se realizaron pruebas de inhibición, después de verificar positivamente que existe actividad microbiana aun en presencia de cromo en el material proteínico, se realizan pruebas de digestión anaerobia con cada uno del producto final de las extracciones y se monitoreo la producción de biogás. Con esto se pretende generar estrategias para incrementar la sostenibilidad del procesado del cuero.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
2. PROBLEMATICA	10
3. MARCO TEORICO.....	12
3.1 Cromo en la raspa	13
3.2 Etapas de la biodigestión anaerobia	14
3.2.1 Hidrólisis	14
3.2.2 Acidogénesis	15
3.2.3 Acetatogénesis	15
3.2.4 Metanogénesis.....	15
4. ANTECEDENTES	17
4.1 Propuestas	19
5. OBJETIVOS	20
5.1 OBJETIVO GENERAL	20
5.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	20
6. METODOLOGÍA	21
6.1 Caracterización de la raspa con cromo.....	21
6.1.1 Determinación del porcentaje de óxido de cromo(III) de la raspa	21
6.1.2 Determinación de la humedad	22
6.1.3 Determinación de cenizas totales sulfatadas	23
6.1.4 Determinación de pH y Δ pH.....	24
6.2 Diseño de experimentos para generar un proceso de extracción de Cr(III) por medio de una hidrolisis básica.....	26
6.3 Método de extracción de cromo de la raspa	27
6.4 Desarrollo de pruebas piloto	28

6.4.1 Prueba piloto en lote	29
6.5 Pruebas de digestión anaerobia	31
8. RESULTADOS	33
8.1 Caracterización de raspa	33
8.2 Diseño de experimentos y análisis de resultados	35
8.3 Prueba a nivel piloto en lote.....	42
8.4 Prueba piloto en continuo	43
8.5 Prueba piloto con recirculación de baños	45
8.6 Pruebas de digestión anaerobia	47
9. CONCLUSIONES.....	52
10. PERSPECTIVAS	54
11. BIBLIOGRAFIA	55

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de curtido consiste en convertir la piel animal en cuero terminado para un producto final en específico como puede ser calzado, productos de marroquinería, vestimenta, automotriz por mencionar algunos, para cada tipo de producto se desarrolla un proceso en particular. Las empresas curtidoras en México existen desde el siglo XVII, la mayoría están ubicadas geográficamente en la zona metropolitana de la ciudad de México, y en los estados de Nuevo León, Jalisco y Guanajuato. En León Guanajuato se tienen registradas 675[1] tenerías de las cuales el 48 % está afiliada a la Cámara de la Industria de la Curtiduría del Estado de Guanajuato (CICUR), 34 % no están activas y el 18 % son inactivas. La industria curtidora es una de las actividades económicas que en la actualidad sigue con la tradición de ser industrias familiares, con procesos artesanales poco automatizados que en la mayoría de los casos son monitoreados de manera cualitativa con la experiencia de los trabajadores[2].

Un proceso general de curtido al cromo con todos los procesos y operaciones unitarias, se clasifica en 4 etapas generales, que se describen a continuación y se observan en la imagen 1:

Etapas de Rivera: El objetivo de esta etapa es limpiar profundamente la piel, se eliminan todos los componentes que no son transformados en cuero, como pelo, estiércol, suciedades, endodermis, entre otros dependiendo de tipo de conservación que tenga la piel.

Etapas de curtido: La piel se procesa con reactivos químicos, para evitar la putrefacción de la misma. Durante el proceso se agregan curtientes, principalmente sulfato básico de cromo $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ en sal, con el propósito de crear enlaces químicos covalentes coordinados entre el cromo y la piel, una vez que estos enlaces se llevan a cabo y se fijan. La piel se transforma en cuero y adquiere propiedades como resistencia a la temperatura, y humedad, comúnmente es conocido este proceso como

curtido al cromo, y el cuero resultante *Wet Blue* por su término en inglés. Una vez curtido el cuero, se pasa por un equipo de rebajado con cuchillas, para que se elimine el excedente de cuero y que tenga un grosor homogéneo.

Etapa de Recurtido Teñido y Engrase (RTE): Primero, se agregan recurtientes que son sales de cromo, vegetales o sintéticos que confieren características específicas al cuero que no se consiguieron en el curtido, como llenura, plenitud, uniformidad, resistencia al sudor etc., Después se le da color al cuero mediante colorantes sintéticos como las anilinas, para finalizar esta etapa el cuero continuo con el proceso de engrase, que tiene por objetivo darle suavidad, tacto y lubricación interna a las fibras. Los productos o características que se adquieren, dependerán del producto final que se va a producir como calzado, marroquinería, automotriz, etc.

Etapa de Acabado: Consiste en dar a la piel un aspecto lo más atractivo posible y brindar características específicas de mercado al cuero como color, brillo, gradado, tacto, etc. Se lleva a cabo por la aplicación de una mezcla de sustancias de naturaleza química y un posterior secado de la película. Los productos que se utilizan parte de una clasificación general de pigmentos, anilinas, ligantes, ceras, rellenantes, mateantes, reticulantes, espesantes, plastificantes, disolventes, entre otros. La máquina más utilizada es la de cortina, pulverización automática y la máquina de rodillos.

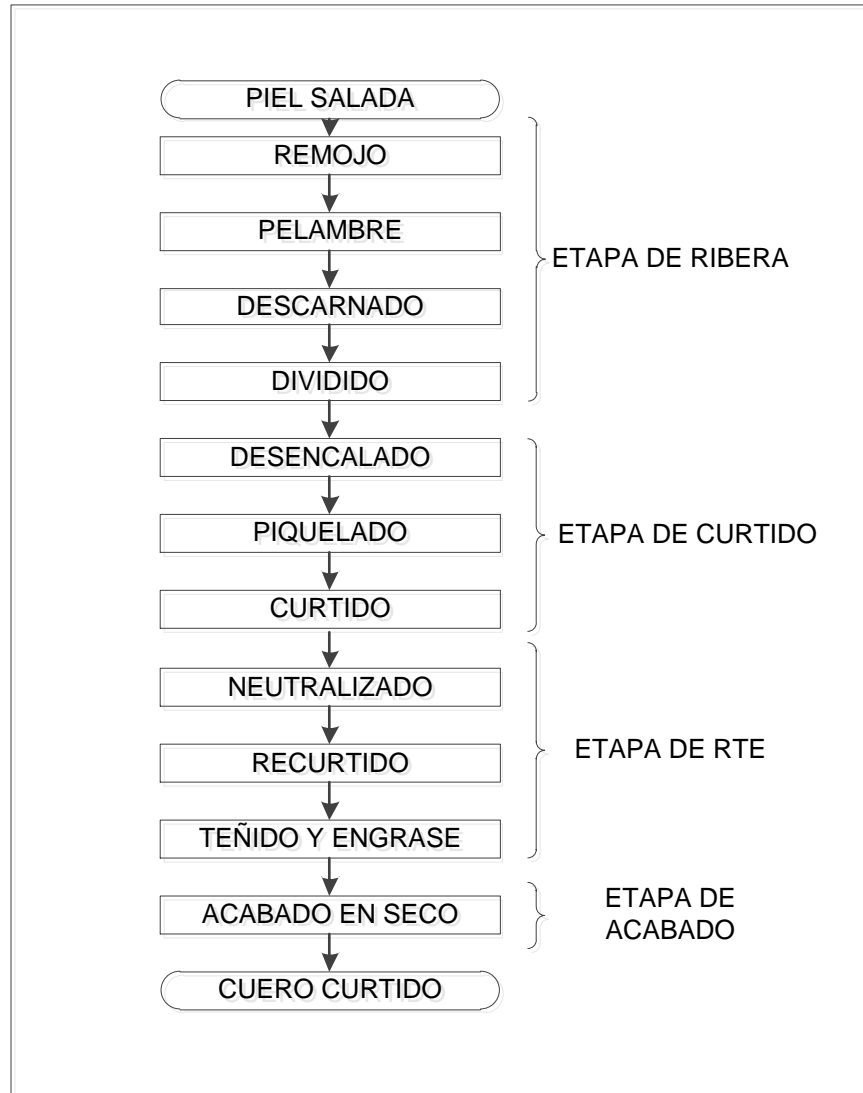


Imagen 1. Proceso general de curtido de pieles

En las curtidorías la generación de residuos sólidos, líquidos y emisiones a la atmosfera son de gran preocupación en materia ambiental, el agua residual de los baños de curtido al cromo, se tiran al desagüe en la mayoría de los casos, o cuentan con fosas, en donde los que se generan lodos que son considerados como residuos peligrosos en base a la norma NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos[3] siendo el límite máximo permisible de 5 mg/L de cromo en

dichos lodos. En la Tabla 1, se puede observar los principales residuos que son generados en cada etapa del proceso de curtido de pieles.

Tabla 1 Residuos generados en el proceso de curtido de pieles.

Etapa	Proceso / operación unitaria	Residuo generado
	Remojo	Efluentes con cloruro de sodio, estiercol, tierra, tensoactivos, bactericidas.
Ribera	Pelambre	Efluente con sólidos (pelo), sulfuros y sulfatos
	Descarnado	Endodermis del animal
	Dividido	Recortes de piel con grasa
	Desencalado	Efluentes con sales de amonio, calcio.
	Rendido	Efluentes con enzimas
Curtido	Piquelado	Efluente con pH ácido por ácido sulfúrico
	Curtido	Efluente con sales de cromo
	Escurrido	Efluente
	Rebajado	Virutas de cuero curtido
Recurtido, Teñido y engrase	Neutralizado	Efluentes
	Recurtido	Efluente con sustancias orgánicas, sales de sodio.
	Teñido y engrase	Efluente con grasas y anilinas
Acabado	Acabado en seco	Efluente con grasas emulsificadas, anilinas y aceites

En un estudio realizado en la India se determinó que para el procesamiento de una tonelada de cuero fresco se obtienen 200 kg de piel, 380 kg de residuos no curtidos como son la carnaza y el pelo, 305 kg de residuos curtidos como la raspa y se generan 115 m³ de agua residual, lo que significa que solo el 20% de la piel se transforma en cuero[4].

En un estudio realizado en la ciudad de León, Guanajuato, por el Centro de Innovación Aplicada a Tecnologías Competitivas (CIATEC), se estima que una tenería que curte 25,000 mil pieles diariamente con un peso promedio de 25 kg, generaría alrededor de 45 mil toneladas anuales de residuos sólidos, considerando que por cada piel fresca se generan de 100 a 140 kg de desechos [5].

Es un hecho que en los últimos años se han desarrollado nuevos procesos y productos químicos menos contaminantes con el medio ambiente, que no contengan sustancias prohibidas por la Organización Mundial de la Salud (OMS), con estos cambios otorgan un valor agregado a los cueros que producen permitiendo que incursionen en un mercado muy exigente con sus materias primas como es área automotriz sin embargo, la industria de la curtiduría aún implementa procesos industriales con poca tecnología que conllevan al uso de cantidades muy elevadas de productos químicos y materias primas, pero también contribuyen a la alta generación de residuos durante todo el proceso productivo.

2. PROBLEMATICA

En el proceso de curtido de pieles específicamente en la etapa de curtido, se han probado una infinidad de curtientes como sales de aluminio, de circonio, hierro, zinc, taninos vegetales y cromo por mencionar algunas, siendo el sulfato de cromo $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ la sal que proporciona mejores propiedades al cuero, como son plenitud, elasticidad, resistencia a la temperatura, etc. [6]. Por lo tanto, los residuos generados en la etapa de raspado de los cueros *Wet Blue* tienen un cierto contenido de cromo trivalente $\text{Cr}(\text{III})$.

En México la cantidad que se genera por tenería es de aproximadamente 50 kg de raspa por día, su componente inorgánico principal es cromo trivalente. Representa un gasto indeseado porque se debe de pagar por su disposición como residuos de manejo especial por parte de las empresas generadoras siendo su destino final el relleno sanitario.

La raspa en el relleno sanitario se expone a diferentes condiciones ambientales que pueden provocar la oxidación del $\text{Cr}(\text{III})$ a $\text{Cr}(\text{VI})$, una de ellas es el cambio de pH [7]. La raspa al estar en contacto con líquidos a pH altos, como el propio lixiviado con un pH 8.4 puede provocar la oxidación a $\text{Cr}(\text{III})$, si llega a un rango de pH 5.5 -6, otra afectación es por medio de la lluvia ácida, puede arrastrar los contaminantes al agua o suelo provocando la infiltración del metal pesado en los mantos acuíferos provocando la eutrofización, por lo tanto, la muerte en la vida acuática [7].

En los últimos años la problemática ambiental que genera la raspa ha provocado la búsqueda de alternativas sustentables y viables para reutilizar el subproducto en alguna aplicación. Se han desarrollado métodos para la extracción y recuperación de las sales de cromo, sin embargo, en estos estudios se descarta el posible uso de la materia orgánica presente en el cuero, representada principalmente por proteínas y materia orgánica.

La digestión anaerobia transforma el biogás en energía eléctrica, disminuyendo los costos de consumo energético, baja el costo por pago de manejo de residuos especiales, pero tiene la limitante de crecimiento en presencia de cromo. El reto en el proceso es encontrar las condiciones adecuadas para extraer todo el cromo del cuero, sin dañar la materia orgánica.

3. MARCO TEORICO

La normatividad aplicable a la industria curtidora en materia de residuos se desglosa en la norma NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos [3]. Se identifica dos tipos de residuos y su clasificación:

Lodos generados en las etapas de curtido de pieles:

- Lodos generados en el proceso de desencalado y depilado por sus características corrosivas y reactivas.
- Lodos generados en la etapa de curtido al cromo, por propiedades corrosivas.
- Lodos generados en el proceso de pelambre o depilado (encalado) por sus características corrosivas y reactivas

Otros residuos:

Residuos que contengan cromo por encima de 5 mg/L de Cr son peligrosos. Excepto si las sales que se utilizaron en el proceso sean de Cr(III), y se manejen en condiciones no oxidantes. Para el manejo de los residuos sólidos se pueden enlistar los procesos de reciclaje, composta, incineración y relleno sanitario, siendo este último la disposición final de la raspa que no se considera residuo peligroso.

Los rellenos sanitarios en algunas ocasiones hacen la separación de basura para someterlos a digestión anaerobia. Esta consiste en un proceso biológico en el que se transforma la materia orgánica mediante microorganismos en la ausencia de oxígeno. Estos utilizan la materia orgánica como fuente de energía y carbono obteniendo como productos el denominado biogás. Este se compone de: metano (CH₄), bióxido de carbono principalmente (CO₂), y concentraciones traza de otros gases como hidrogeno (H₂) y ácido sulfhídrico (H₂S) [8], siendo el metano el gas más importante y de mayor

porcentaje. Un biogás de buena calidad para ser utilizado en algún proceso deberá cumplir los parámetros teóricos de su composición (Ver Tabla 2).

Tabla 2 Composición teórica del Biogás.[9]

Estado	Fórmula	%
Metano	CH ₄	40-70
Dióxido de carbono	CO ₂	30-60
Hidrogeno	H ₂	0.1
Nitrógeno	N ₂	0.5
Monóxido de carbono	CO	0.1
Oxígeno	O ₂	0.1
Sulfuro de hidrogeno	H ₂ S	0.1

La cantidad de biogás que se genera en un proceso, es de suma importancia, ya que de eso dependerá el uso que se le dará, por dar un ejemplo un metro cúbico de biogás es suficiente para: generar 1.25 Kw/h de electricidad o generar 6 horas de luz equivalente a un foco de 60 Watts o poner a funcionar un refrigerador de 1 m³ de capacidad durante 1 hora [10].

3.1 Cromo en la raspa

La piel está compuesta de la siguiente forma: 64% agua, 33 % proteína, 2 % grasa, 0.5 % sustancias minerales y 0.5 % de otras sustancias [11]. Es una sustancia orgánica anfótera que tiene grupos aminos y carboxilos. Está formada por tres capas que son la epidermis, la dermis y la endodermis. En los procesos de curtido de pieles, la endodermis es retirada en el proceso de descarnado, dejando únicamente la epidermis y la endodermis. Las proteínas que contiene la piel son 95 % colágeno y 5 % elastina, albúmina, globulina y queratina. En el proceso de curtido al cromo, la penetración del cromo depende del espacio interfibrilar de la piel.

El cromo y el colágeno forman varios tipos de enlaces, se dice que la gran estabilidad térmica que proporciona la curtición al cromo a la estructura del colágeno es debida a la formación por enlaces de coordinación de los átomos de cromo con los grupos carboxílicos ionizados de las cadenas laterales proteicas.

La sal que se utiliza en el proceso de curtido de pieles con cromo, es el sulfato de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$) con una basicidad de 33 % (Es el porcentaje del total de valencias primarias del átomo de cromo que están ocupadas por un grupo hidroxilo) [11], tiene afinidad por la fibra y sigue siendo soluble al agua, entre mayor sea la basicidad del cromo más afinidad tiene a formar enlaces con grupos superficiales de la piel, debido a que el polímero formado por varias moléculas de sal de cromo va aumentando de tamaño, (los grupos OH^- van uniendo las moléculas de cromo entre sí), y por ello la penetración entre las fibras de la piel será menor o más difícil, entonces se puede producir una curtición superficial. La piel tendrá más enlaces de cromo entre las fibras, por consiguiente, las fibras estarán más separadas entre sí con lo cual tendremos una piel más blanda y más gruesa, pero con menos área [6].

3.2 Etapas de la biodigestión anaerobia

La biodigestión anaerobia, generalmente se lleva a cabo en un plazo de 30 a 180 días, y pasa por las etapas de hidrólisis, acidogénesis, acetatogénesis y metanogénesis [12], las cuales debemos de tomar en consideración para que funcione correctamente, se describen a continuación:

3.2.1 Hidrólisis

La etapa de hidrolisis es fundamental las macroestructuras moleculares de la materia orgánica, que son desdobladas a moléculas más sencillas mediante el rompimiento de sus enlaces de las proteínas, que permitan su degradación mediante enzimas extracelulares producidas por microorganismos hidrolíticos [13]. La degradación de la materia orgánica depende de las condiciones de operación en las que trabaje un

digestor anaerobio como son temperatura del reactor, pH, relación de sólidos, tamaño de partículas entre otras: Las moléculas que descomponen son proteínas, carbohidratos y lípidos, que son convertidos a aminoácidos, azúcares y ácidos grasos de cadena larga.

3.2.2 Acidogénesis

Durante esta etapa ocurre la fermentación, que es la transformación de moléculas en otras más simples, se lleva a cabo por bacterias anaerobias facultativas formadoras de ácidos, que convierten los azúcares y aminoácidos en dióxido de carbono, hidrógeno, amonio y ácidos acéticos, butíricos y propanoicos. Es muy importante la concentración de hidrógeno que se produzca porque si es muy alta, disminuirá la cantidad de compuestos que han sido reducidos. Las bacterias que están identificadas en esta etapa son *Clostridium*, *Bifidobacterium*, *Desulphovibrio*, *Actinomyces* y *Staphylococcus* [14].

3.2.3 Acetatogénesis

Durante esta etapa los productos intermedios de la fermentación, son convertidos a acetato, hidrógeno y dióxido de carbono, por microorganismos homoacetogénicos: *Acetobacterium woodii* o *Clostridium aceticum*. Estos son capaces de crecer heterotróficamente en presencia de azúcares o compuestos monocarbonados produciendo como único producto el acetato, en esta etapa las bacterias anaerobias ya debieron haber extraído todo el alimento de la biomasa, generando productos sencillos como ácidos volátiles [12].

3.2.4 Metanogénesis

En esta etapa se completa el proceso de digestión anaerobia. La degradación de la materia orgánica, el consumo de los ácidos orgánicos y el hidrógeno, se lleva a cabo

por microorganismos metanogénicos acetoclásticos/ hidrogenotróficos produciendo CH_4 y CO_2 . Las bacterias acetotróficas que participan son principalmente *Methanosarcina* y *Methanothrix*. Por lo tanto, la producción de metano es la principal forma por medio de la cual las bacterias metanogénicas obtienen la energía necesaria para el crecimiento, es una respiración anaerobia en la cual, el dióxido de carbono actúa como aceptor de electrones y el hidrogeno es reducido. La digestión anaerobia implica las etapas antes mencionadas, en la Imagen 2, visualizamos como es el metabolismo de cada una de ellas.

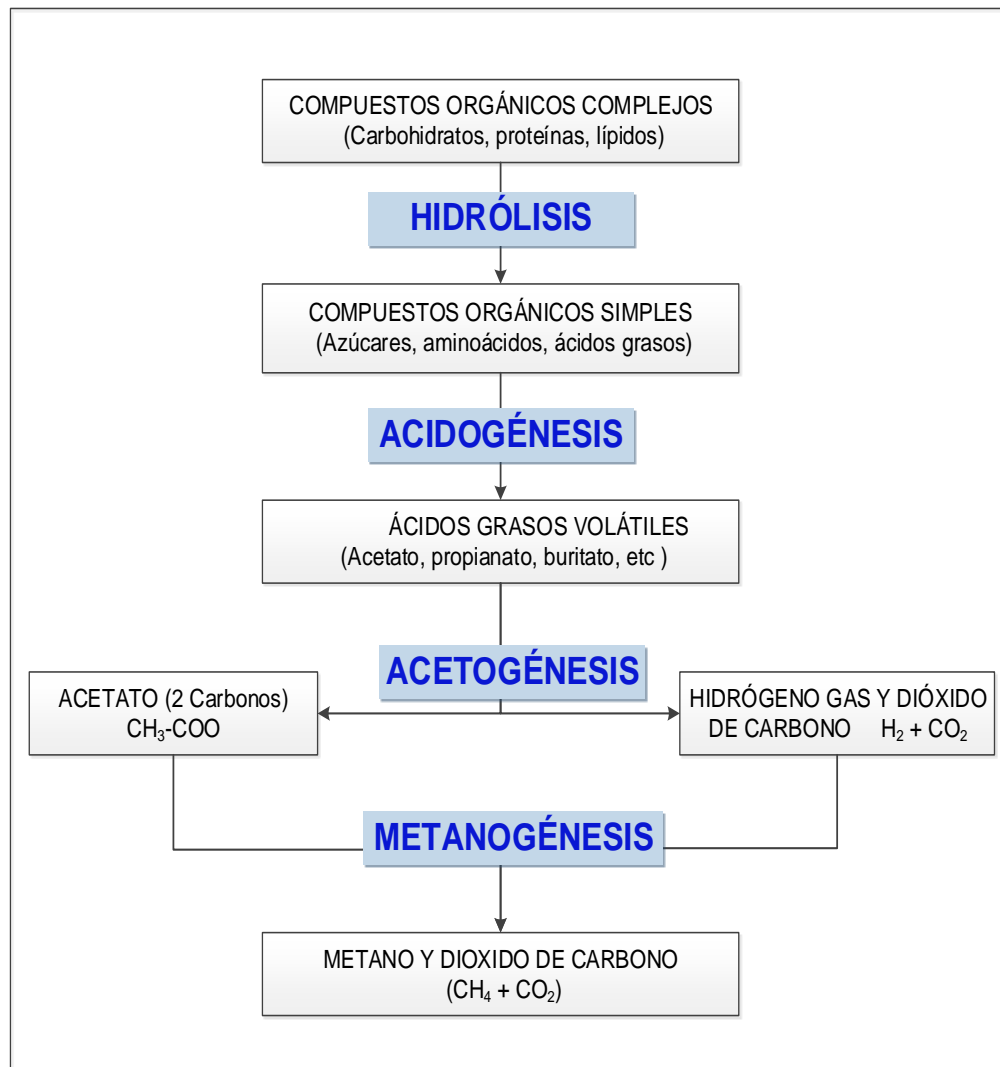


Imagen 2. Conversión de la materia orgánica durante la digestión anaerobia [15].

4. ANTECEDENTES

Las tecnologías ambientales para la recuperación o reutilización de los residuos de la industria curtidora son cada vez más viables y competitivos dentro de la industria curtidora. La implementación de buenas prácticas ambientales en el proceso, disminuye la contaminación, sin embargo, siempre se generan residuos sólidos. Es por ello que se deben de encontrar alternativas de uso para cada uno de los subproductos. En algunos rellenos sanitarios, están optando por hacer digestión anaerobia con mezcla de residuos para generar metano, y disminuir las toneladas de CO₂ por año. Uno de los residuos sólidos que se investiga para darle un uso es la raspa o virutas de cuero curtido, se han realizado muchos estudios en búsqueda de alternativas como:

- **Pigmentos para cerámica:** En este estudio caracterizaron la raspa generada en la ciudad de Franca, Sao Paulo y de Brasil. Los análisis que ejecutaron fueron con raspa lavada y seca a 103°C: rayos-X fluorescencia, contenido de carbón orgánico total, termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido. Para tener las características de un pigmento para cerámica comercial 100 g de sólidos, se mezcló: 92 g de frita monoporosa transparente comercial y 8 g de caolín, 15 g de raspa, 45 ml de agua y 0.2 g de agente suspensor. El proceso para la producción de pigmento es pesar, mezclar calcinar a 1100°C durante 2 horas, homogenizar, lavar y secar. Como resultados obtuvieron que al calcinar a altas temperaturas el Cr(III) se oxido a Cr(IV) en bajas concentraciones, que no afectan en el pigmento y se obtienen buenas características de color, textura y brillo considerando esta alternativa viable para la raspa [25].
- **Recuperación de sales de cromo Cr(III):** El proceso comienza con una hidrólisis alcalina con la ayuda de hidróxido de sodio, carbonato de calcio y ciclohexilamina, por 4 horas a 70°C, le adicionan una enzima proteolítica y la dejan actuar por 4 horas a 50°C, se obtiene un producto libre de cromo y la

torta de cromo, que se sedimenta y filtra. La sal que se recuperó fue probada en un proceso de curtido de piel como recurtiente, teniendo como resultados que es factible utilizar las sales recuperadas ya que los cueros conservan las propiedades que brinda una sal nueva [27].

- **Extracción ácida del cromo y biodegradación de los subproductos:** Estudiaron el comportamiento que tienen las variables de concentración de ácido sulfúrico, sulfato de sodio, temperatura y tiempo de extracción para recuperar el cromo, sin dañar la materia orgánica. Los mejores resultados los obtiene con ácido sulfúrico 24 ml/L a temperatura de 40°C en un periodo de 3-6 días, con una recuperación del 60 % máximo, y una pérdida de materia orgánica máxima del 6 % en referencia al carbón orgánico total (TOC). La recuperación de la sal, inicia al subir el pH a 8, para que precipite como hidróxido de cromo, pero representa un costo más elevado que usar sales nuevas [16].
- **Hidrólisis alcalina de la raspa y la biodegradación anaerobia de los productos:** Se monitorean los parámetros de concentración de hidróxido de sodio, temperatura, tiempo de retención y relación raspa/solución de hidrólisis. El mejor tratamiento fue raspa a 150°C por 1.5 horas con solución de hidróxido de sodio 4 mol/L y una relación de 0.15. Con estas condiciones se logra que se hidrolice el 98% del cuero y 85 % del cromo. Permitiendo una degradabilidad del 20-30% a los subproductos [17].

Los estudios que han realizado para dar una solución a la raspa, aportan muchas áreas aplicaciones para dar un tratamiento o uso a la misma, pero también dan la pauta para encontrar un proceso que realmente sean viable con el ambiente y económicamente. El principal objetivo de tener una solución es que las empresas puedan aplicar estos procesos en sus propias empresas o lugares de trabajo.

4.1 Propuestas

En base a la investigación realizada se explora la alternativa de tratamiento al residuo de la curtiduría conocido como raspa. Se pretende llevar a cabo una digestión anaerobia de dicho residuo para producir biogás, se tiene por reto encontrar un proceso para extraer el cromo de la raspa, debido a que la concentración de cromo total inhibe el crecimiento bacteriano, provocando un efecto negativo en la producción de biogás, al reducir el crecimiento de bacterias que se encargan de descomponer la materia orgánica. El cromo es tóxico para los microorganismos [7].

El tratamiento de extracción busca debilitar o eliminar los fuertes enlaces que existen entre el cromo presente en el cuero y el colágeno permitiendo la extracción del cromo por una hidrólisis básica, separando el cromo del residuo proteínico que continuará con un tratamiento de energías alternativas. Se continua el proceso con una hidrólisis ácida en un proceso biológico, permitiendo que el material proteínico conserve sus propiedades y permita que los microorganismos presentes puedan producir biogás de con un porcentaje mayor a 50% de metano [17] y convertirlo en energía eléctrica favoreciendo económicamente a las empresas o instituciones que lo producen, con ahorro en el pago de la misma.

Se utilizarán dos reactivos químicos para llevar a cabo la extracción del cromo: tartrato de potasio e hidróxido de sodio a diferentes concentraciones.

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Diseñar un proceso para la extracción de cromo de un residuo cromado (raspa) proveniente de la industria curtidora y evaluar su implementación en la obtención de biogás.

5.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Caracterizar fisicoquímicamente el residuo de la curtiduría y corroborar sus propiedades con las reportadas en la literatura.
- Estudiar el efecto de las condiciones experimentales de concentración de agentes químicos y temperatura sobre la extracción de cromo del residuo en lote.
- Obtener condiciones óptimas de extracción (en la ventaja experimental utilizada) y desarrollar un proceso en lote a nivel piloto.
- Desarrollar un proceso en continuo a nivel piloto, con el proceso que obtenga mayor recuperación de material proteínico.
- Desarrollar un proceso de extracción de cromo de la raspa, cambiando diariamente el baño de cromo recuperado del proceso en continuo.
- Obtener material proteínico de la extracción del cromo de raspa de la curtiduría para llevar a cabo experimentos de biodigestión en pruebas piloto.
- Obtener biogás mediante pruebas a nivel laboratorio a partir de la digestión del material proteínico y estudiar el efecto de la cantidad de cromo remanente en el residuo sobre la cantidad y calidad del biogás producido.

6. METODOLOGÍA

6.1 Caracterización de la raspa con cromo

6.1.1 Determinación del porcentaje de óxido de cromo(III) de la raspa

Se utilizó el método I.U.C/8, SLC. 8: 1996 [18], Método 8 BS 1309 [19] y DIN 53 309 [20]. El fundamento del método consiste en determinar el óxido de cromo en las cenizas del cuero por oxidación con ácido perclórico y titulación iodométrico del cromo hexavalente.

El método a seguir es el siguiente:

- a) Pesar entre 1 ± 0.1 g de cuero en crisoles de porcelana.
- b) Poner a calcinar el cuero en el crisol en un mechero de bunsen, en campana de extracción hasta que deje de desprender humos blancos.
- c) Pasar las cápsulas a la mufla a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h.
- d) Enfriar las cápsulas en el desecador por 20 min.
- e) Pasar las cenizas de la cápsula a un matraz Erlenmeyer de 500 ml.
- f) Adicionar 10 ml de ácido perclórico y 5 ml de ácido sulfúrico.
- g) Colocarlo en el mechero bunsen a flama baja hasta observar la oxidación de cromo, por el cambio de color a naranja-roja con presencia de humos blancos y retirar para dejar enfriar.
- h) Adicionar 200 ml de agua, perlas de ebullición y poner a hervir en el mechero.
- i) Precaución tiende a proyectarse el contenido del matraz.
- j) Retirar del mechero y dejar enfriar a temperatura ambiente.
- k) Adicionar 20 ml de yoduro de potasio al 10 % y mantener en la obscuridad.
- l) Valorar con tiosulfato de sodio 0.1 N y usar indicador de almidón al 1%.
- m) Registrar el volumen hasta el cambio de vire de azul-negro a incoloro.
- n) Valorar el tiosulfato con yoduro de potasio y yodato de potasio para conocer su normalidad (b) y registrar el volumen de tiosulfato consumido (c).

Cálculos

Porcentaje de óxido de cromo:

$$= \frac{\text{Normalidad del tiosulfato (c)} * \text{ml gastados (b)} * 0.02533}{\text{Peso de cuero (a)}} * 100 \%$$

6.1.2 Determinación de la humedad

Determinación de material volátil (humedad, etc), con el Método I.U.C /5 SLC 3: 1966 [21]. Método 3 BS 1309: 1974 [22] y DIN 53 304 [23].

Procedimiento:

- a) Poner a peso constante cápsulas de porcelana por triplicado para cada muestra.
- b) Pesar cada cápsula. Registrar peso(a) y tarar.
- c) Pesar aproximadamente 3 g de raspa (b)
- d) Secar en estufa a 102 ± 2 °C por 5 horas
- e) Dejar enfriar en desecador por 30 min.
- f) Pesar cápsula con muestra
- g) Repetir desde el secado hasta que la muestra no pierda más del 0.1 % de la masa de la muestra. Registrar peso (c).

Cálculos

$$\text{Humedad} = \frac{\text{Peso cápsula con muestra seca (c)} - \text{peso de cápsula vacía (a)}}{\text{Peso de raspa (b)}} * 100$$

6.1.3 Determinación de cenizas totales sulfatadas

Con el método I.U.C.7 SLC. 6:1966, equivalente al Método 6 BS 1309:1974 y DIN 53 305.

Las cenizas del cuero son los residuos de obtenidos después de la calcinación a elevada temperatura en crisol abierto al aire. Las cenizas corresponden a la materia inorgánica no volátil del cuero. En un proceso a 600 °C la cloruros pueden volatilizarse y no ser cuantificados, por ello se hace un tratamiento de sulfatación con ácido sulfúrico que tiene por objetivo transformar los cloruros y otros aniones volátiles en sulfatos antes de calcinar a 800 °C

- a) Tener a peso constante las cápsulas de porcelana por triplicado por muestra. Registrar el peso (a)
- b) Pesar 2 ± 0.1 gramos de raspa en los crisoles (b).
- c) Calcinar la muestra en mechero bunsen con flama baja en la campana de extracción, hasta que desaparezcan los humos blancos.
- d) Humedecer el residuo con ácido sulfúrico 2 N. Evaporar con llama reducida hasta la eliminación del exceso del ácido.
- e) Incinerar en la mufla a 800°C por 1 h.
- f) Enfriar en estufa y luego desecador por 30 min.
- g) Pesar y repetir la operación desde secado, hasta que no existan una variación mayor a 10 mg. Registrar peso. (c)

$$\% \text{ de Cenizas} = \frac{\text{Peso cápsula con muestra seca (c)} - \text{peso de cápsula vacía (a)}}{\text{Peso de raspa (b)}} * 100$$

6.1.4 Determinación de pH y Δ pH

Este método es equivalente al método I.U.C./11, SLC 13:1966 y al método 9 BS 1309:1974 y DIN 53 312.

El valor de pH, del extracto acuoso del cuero y el índice de diferencia, los cuales sirven para medir la acidez o alcalinidad del cuero, dependen de la cantidad y fuerza de los ácidos (o bases) y sales reguladoras presentes en el cuero. En los casos, en donde el valor de pH del extracto es menor de 4.0 o mayor a 10. El índice de diferencia es como se explica a continuación.

Diferencia alta: En presencia de ácidos, bases fuertes y ausencia de sales reguladoras.

Diferencia media: En presencia de ácidos, bases fuertes y sales reguladoras en cantidades considerables.

Diferencia pequeña: En presencia de ácidos y bases débiles independientemente de la presencia de sales reguladoras.

Para la determinación del pH

- a) Pesar 5 ± 0.1 gramos de muestra de raspa en frascos de plástico con tapadera.
- b) Adicional 100 ml de agua desionizada.
- c) Agitar vigorosamente, para asegurar que la raspa se integró al agua.
- d) Poner en agitación durante 16 h.
- e) Medir el pH de la solución con un potenciómetro. Tomar 3 lecturas hasta obtener una diferencia máxima de 0.02 unidades.
- f) Conservar la muestra para la determinación de diferencial de pH.

Cálculo

Promedio de los 3 valores.

Para la determinación de diferencial de pH.

- a) Filtrar la muestra de pH por papel filtro de poro 8 μm .
- b) Tomar 10 ml de la solución filtrada y transferirlos a un matraz aforado de 100 ml. Aforar con agua desionizada.
- c) Medir el extracto diluido
- d) Medir el pH de la solución con un potenciómetro y tomar 3 lecturas hasta obtener una diferencia máxima de 0.02 unidades.

Cálculos

$$\text{Diferencial de pH} = \text{pH de la dilución} - \text{pH de la muestra}$$

6.1.5 Espectrofotometría de Absorción

Es un método en donde se debe conseguir la solubilización completa del cromo. Para ello debe descomponerse la materia orgánica. Su fundamento es: La muestra es aspirada automáticamente por efecto Venturi. Entrando por un nebulizador llega al interior de una cámara alargada construida con PTFE, pulverizándose y mezclándose íntimamente con los gases oxidante y combustible. El aerosol resultante, en su recorrido hacia la cabeza del quemador en donde por efecto de las altas temperaturas de la llama se transforma en vapor atómico. En ese mismo instante esos átomos reciben la irradiación procedente de la lámpara.

6.2 Diseño de experimentos para generar un proceso de extracción de Cr(III) por medio de una hidrólisis básica.

El diseño de experimentos lo desarrolló en el programa Statgraphics® con el modelo Box-Behnken con 3 factores y un punto al centro. Este modelo se caracteriza por tener menos puntos de diseño que los diseños centrales compuestos, por esta razón resulta un diseño menos costo al ejecutarlo y tienen el mismo número de factores. Como parámetro fijo tuvimos el tiempo de hidrólisis que fue de 24 h para lograr una cinética confiable, las concentraciones de los reactivos químicos, se eligieron en base a la revisión bibliográfica, en ese rango se ha obtenido extracciones altas de cromo. Las variables y los niveles que se utilizaron se desglosan en la tabla 3.

Tabla 3 Variables del diseño de experimentos.

Variable	Nivel		
	Bajo	Medio	Alto
	-1	0	1
Concentración de tartrato de potasio ($KC_4H_5O_6$) N	1	1.5	2
Concentración de hidróxido de sodio (NaOH) N	0.1	0.25	0.4
Temperatura °C	25	-	35

Se realizaron los experimentos que arrojó el diseño de experimentos, la variable de salida fue el porcentaje de extracción de cromo. Los datos se ingresaron al programa que está diseñado para hacer un análisis estadístico de datos utilizando gráficos que expliquen su distribución, intervalos de confianza, análisis de regresión, entre otras herramientas. El análisis de datos nos dio las condiciones óptimas con las cuáles se obtuvo el máximo porcentaje de extracción de cromo, analizando el comportamiento por medio de una superficie de respuesta.

6.3 Método de extracción de cromo de la raspa

Las pruebas de extracción de cromo a nivel laboratorio, fueron con una relación de 5 g de raspa y 1 L de solución de extracción y se desarrollaron de la siguiente manera:

- En vasos de precipitados de 100 ml, pesar 0.1 g de raspa previamente secada a 80°C por 5 h.
- Adicionar 50 ml de solución de extracción (solución con hidróxido de sodio y tartrato de potasio).
- Agregarles un agitador magnético, colocarlas en una parrilla de agitación y calentamiento a 100 rpm y a 25 °C y 35°C respectivamente durante 24 horas de tiempo de retención.
- Filtrar las muestras a través de filtro de fibra de vidrio, para separar el material proteínico de la solución de extracción con cromo.

El contenido total de cromo presente en la raspa se determinó por la técnica de óxidos de cromo al inicio y al final de los experimentos de extracción de cromo, para cuantificar la cantidad de cromo presente en la solución de extracción, por el equipo de absorción atómica, posteriormente se calculó el porcentaje de extracción de cromo por la siguiente ecuación.

$$\text{Porcentaje de extracción de cromo: } \frac{\text{Oxidos de cromo de la raspa } \left(\frac{mg}{L}\right) - \text{Cromo (Abs. Atomica) } \left(\frac{mg}{L}\right)}{\text{Oxidos de cromo de la raspa } \left(\frac{mg}{L}\right)}$$

Se analizaron las condiciones de los experimentos en donde se obtuvo mayor porcentaje de extracción de cromo.

6.4 Desarrollo de pruebas piloto

Para observar el comportamiento de las variables de extracción de cromo, se desarrollaron tres procesos diferentes a nivel piloto. Las pruebas se desarrollaron en un reactor piloto de laboratorio (Ilustración 1) con capacidad de 3L, que cuenta con control automatizado de: temperatura, dosificación de bombas, agitación y medición de pH.

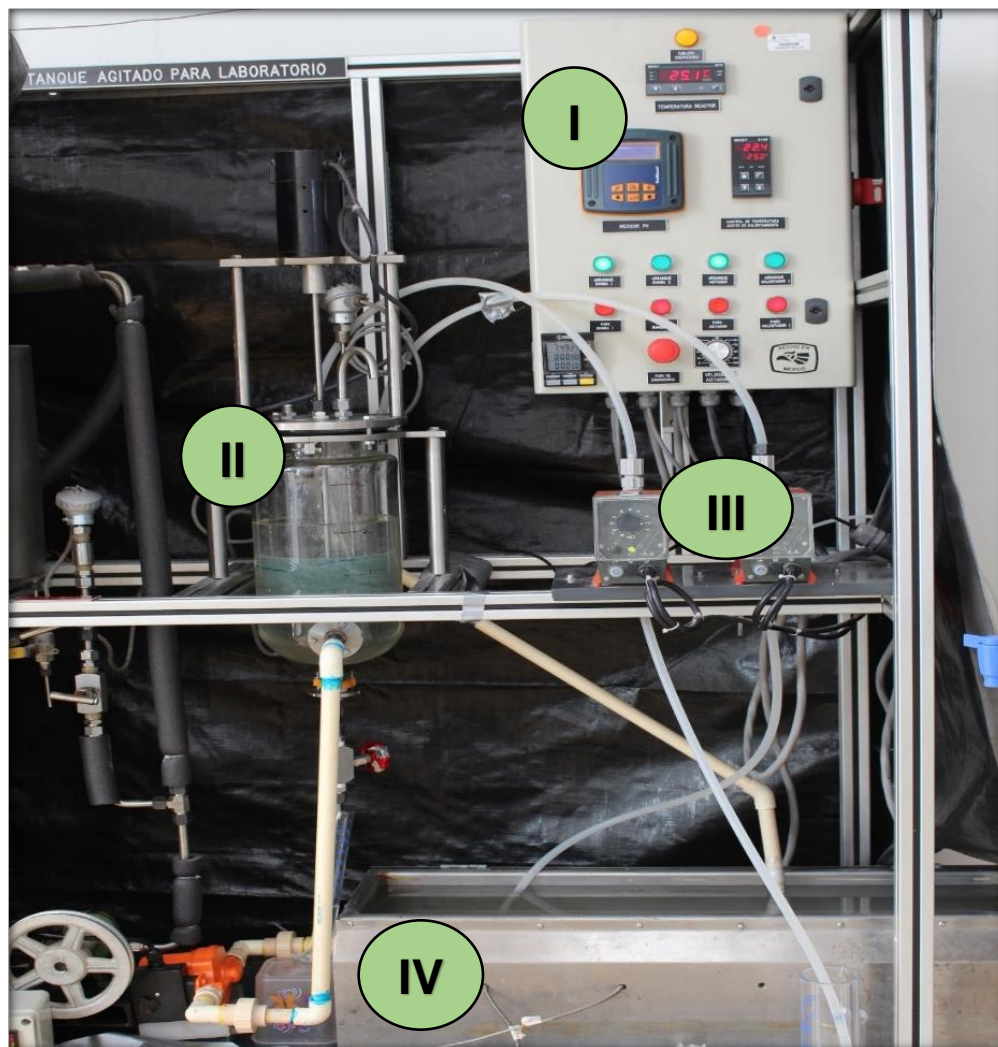


Imagen 3.Reactor para pruebas piloto

I Panel de control, II Reactor, III Bombas de alimentación, IV Baño recirculador.

Se desarrollaron tres pruebas a nivel piloto, cada una con diferentes condiciones de concentraciones, tiempo de retención y tipo de proceso: lote, continuo o con recirculación de baños. Las condiciones para cada uno se desglosan a continuación:

6.4.1 Prueba piloto en lote

Esta prueba se hizo en reactor de la marca Entropía humana en 3L con raspa de 5 g/L, adaptado a un recirculador a temperatura constante, se monitoreó durante 12 h, y se realizó una cinética de la extracción de cromo. Al finalizar el tiempo de retención se filtró todo el contenido del reactor para recuperar la raspa. Al lixiviado con cromo se le analizó la concentración final con la que queda. La raspa recuperada se enjuagó con agua desionizada por una hora con agitación a 100rpm, se cambió el baño del recirculador y se repitió este procedimiento tres veces o hasta que el pH del agua de enjuague sea cercano al neutro, esto indico que ya no había presencia de ácidos.

6.4.2 Prueba piloto en continuo

La segunda prueba, se desarrolló con las mejores condiciones que se obtuvieron de las pruebas experimentales a nivel laboratorio, en base la recuperación de material proteínico, parámetro que solo se observó en los filtros en donde se realizó la recuperación. Debido a que la raspa que se utilizó en la serie de experimentos era muy poca, y aun tenia ácidos no se cuantificó. Esta prueba se hizo en proceso en continuo en el reactor descrito anteriormente. El volumen que se utilizó fue de 1L de solución de extracción con 15 g de raspa, el tiempo de retención será de 3 h y se monitoreo la cinética de extracción de cromo durante 24 h. Se filtró la muestra con papel filtro de fibra de vidrio y se enjuagó la raspa como en la primera prueba. Una parte del lixiviado se manda a analizar para conocer la concentración de cromo y el restante se almaceno.

6.4.3 Prueba piloto con recirculación de baños

Para esta prueba se utilizó el lixiviado que se recuperó de la prueba piloto dos. Se agregaron 15 g de raspa seca y 1 L de lixiviado a un vaso de precipitado con agitación a 80 rpm por 24 h, posteriormente se dejó sedimentar por 2 h y se filtró la muestra. El proceso descrito anteriormente se repitió con el material proteínico recuperado en el filtro, hasta cumplir 72 h. Finalmente se filtró la muestra tratada en un vaso de precipitado con agua desionizada en agitación por 1 h repitiéndolo 3 veces.

La raspa resultante de cada una de las pruebas piloto, después de haber sido enjuagada, pasó por un proceso de secado en la estufa a 40 °C. Se molieron en mortero de porcelana.

6.5 Pruebas de digestión anaerobia

En las pruebas de digestión anaerobia, se utilizó un inoculo de excremento porcino porque tiene una composición muy heterogénea de microorganismos siendo abundante en coliformes y bacterias sulfatorreductoras, por lo tanto, no existen competencia entre las bacterias reductoras de sulfatos por el consumo de acetato [24]. Previamente el inoculo se verifico que estuviera activo de microorganismos con pruebas de crecimiento microbiano.

Con el inoculó se realizaron pruebas de actividad de las poblaciones microbianas, con medios de cultivo, para propiciar el crecimiento de las bacterias anaerobias hidrolíticas, sulfatorreductoras y arqueas metanogénicas responsables principalmente de la producción de metano. Posteriormente se realizaron pruebas de inhibición bacteriana para observar si resisten a la concentración de cromo que tenía cada una de las muestras, las pruebas fueron: (blanco), inoculó con la raspa sin tratamiento y el material proteínico recuperado en las pruebas piloto dos y tres. La raspa correspondiente al tratamiento uno se hidrolizo totalmente, siendo imposible recuperarla.

Las pruebas se desarrollaron en cuatro biodigestores de 400 ml de vidrio, adaptados cada uno a un eudiómetro de 200 ml, el pH se ajustó a un óptimo para producción de biogás que va desde 6.8 a 7.2, la temperatura a la que a trabajó es de 35°C dando lugar a la proliferación de bacterias mesofilicas, promoviendo la descomposición de la materia orgánica.

El material proteínico se acondicionó de la siguiente forma: se secó a 103 °C y posteriormente se molió en una licuadora para ser colocada en los biodigestores, las partículas quedan de un 2mm de diámetro máximo para que las bacterias puedan ser digeridas apropiadamente.

Las porciones que se utilizaron de raspa-inoculo son de 10:90 % masa, en este estudio se partirá del porcentaje mínimo de material, debido a la concentración de cromo que tiene el material proteínico qué pueda provocar la inhibición del proceso. En los primeros dos días, no se cuantifica biogás, debido a que la población microbiana metanogénica comienza a crecer y el proceso se adapta, posteriormente se monitorean la cantidad de biogás producido con los eudiómetros, cuando se cuantifiquen 200 ml, se procede a leer la composición del mismo mediante un analizador de biogás marca Landtec modelo 2000, que cuantifica la cantidad de:

- Bióxido de carbono (CO_2)
- Metano (CH_4)
- Balance (Corresponde a los gases menores del 1%)
- Ácido Sulfhídrico

8. RESULTADOS

8.1 Caracterización de raspa

La raspa que se utilizó en este trabajo fue recolectada en una empresa ubicada en el predio de Santa Croce, en León, Guanajuato en donde están ubicadas una gran parte de la industria curtidora, los resultados de dicha caracterización se presentan en la tabla 4.

Tabla 4 Resultados de caracterización.

Parámetro	Raspa	Raspa de referencia
Humedad (%)	55.7	50-60
Porcentaje de cenizas base seca (%)	5.27	-
Porcentaje de óxidos de cromo (%)	4.2	3.8-4.5
pH del cuero	3.93	3.8-4
Porcentaje de sólidos totales (%)	44.28	4.-50

Los resultados obtenidos en la raspa, corresponden a los valores típicos de una raspa [25]. El porcentaje de humedad nos indica que la raspa pierde aproximadamente la mitad de peso al someterlo a un proceso de secado al aire, *toggling* para cueros. Las cenizas bases seca representan la materia inorgánica no volátil del cuero. La concentración de cromo presente en la raspa correspondiente al 68.43% del valor de óxidos de cromo, El pH nos indica el exceso de acidez que tiene el cuero. En la Imagen 4, podemos observar la raspa sin tratamiento, es la raspa recién recolectada.



Imagen 4. Fotografía de la raspa inicial.

8.2 Diseño de experimentos y análisis de resultados

El desarrollo de los experimentos se hizo en varias series y visualmente se podía observar que conforme aumentaba el tiempo de retención el color transparente inicial de la solución de extracción se tornaba a un color verde azulado, relacionando a la extracción del cromo.

Para el análisis de resultados en Stagraphics®, se ingresaron los valores de la variable de respuesta, correspondiente al porcentaje de extracción de cromo. Los resultados de la variable de respuesta se muestra en la Tabla 5:

Tabla 5 Porcentajes de extracción de cromo.

No. De experimento	Bloque	Nivel de tartrato de potasio	Nivel de Hidróxido de Sodio	Nivel de Temperatura	Porcentaje de extracción de cromo
1	1	0	-1	1	23.57
2	1	-1	1	1	26.90
3	1	1	1	-1	19.57
4	1	-1	-1	-1	18.48
5	1	-1	1	-1	27.52
6	1	0	0	-1	23.10
7	1	1	0	-1	21.00
8	1	1	-1	-1	23.67
9	1	0	0	1	23.81
10	1	-1	-1	1	21.48
11	1	1	1	1	25.71
12	1	0	-1	-1	19.48
13	1	-1	0	1	23.10
14	1	0	1	-1	25.90
15	1	1	0	1	25.81
16	1	1	-1	1	24.52
17	1	-1	0	-1	22.90
18	1	0	1	1	28.24
19	1	1	-1	-1	22.78
20	1	1	-1	-1	22.92

Los resultados nos indican que el valor más bajo que se logra con las condiciones correspondientes al experimento 4: concentración de NaOH de 0.1N, concentración de tartrato de potasio de 0.5 N, a una temperatura de 25 °C, con una remoción de cromo es de 18.48 % y el más la alto es 28.24 % de extracción del experimento 18, con una concentración de NaOH de 0.4N, tartrato de potasio de 1N y temperatura de 35°C. También se revisaron otras herramientas y gráficas del análisis de estadístico que como el análisis de varianza.

El análisis de varianza nos muestra valores muy importantes, como son los grados de libertad, el valor P, que si su valor es menor a 0.05 son los parámetros que tienen mayor significancia (Marcados con color rojo), esto es porque se tiene un nivel de significancia del 95 %, en este análisis solo se consideraron las interacciones de 2 efectos. Ver Tabla 6.

Tabla 6 Análisis de varianza.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Conc. Tar	0.0008	1	0.0008	0.00	0.9854
B:Conc. NaOH	47.2033	1	47.2033	20.00	0.0016
C:Temperatura	28.3756	1	28.3756	12.02	0.0071
AA	1.7336	1	1.7336	0.73	0.4137
AB	41.6328	1	41.6328	17.64	0.0023
AC	7.8408	1	7.8408	3.32	0.1017
BB	0.9669	1	0.9669	0.41	0.5381
BC	0.0008	1	0.0008	0.00	0.9854
Error total	21.2464	9	2.3607		
Total (corr.)	149.001	17			

R-cuadrada = 85.7408 %

R-cuadrada (ajustada por G.I.) = 73.066 %

Error estándar del est. = 1.53646

Error absoluto medio = 0.923457

Estadístico Durbin-Watson = 2.06422 (P=0.6797)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.0576966

En la imagen 5, diagrama de Pareto nos muestra la gráfica de comportamiento de cada una de las variables, y las que tienen interacciones ver cuáles son relevantes y en la imagen 6 se estiman los valores de los efectos estimados.

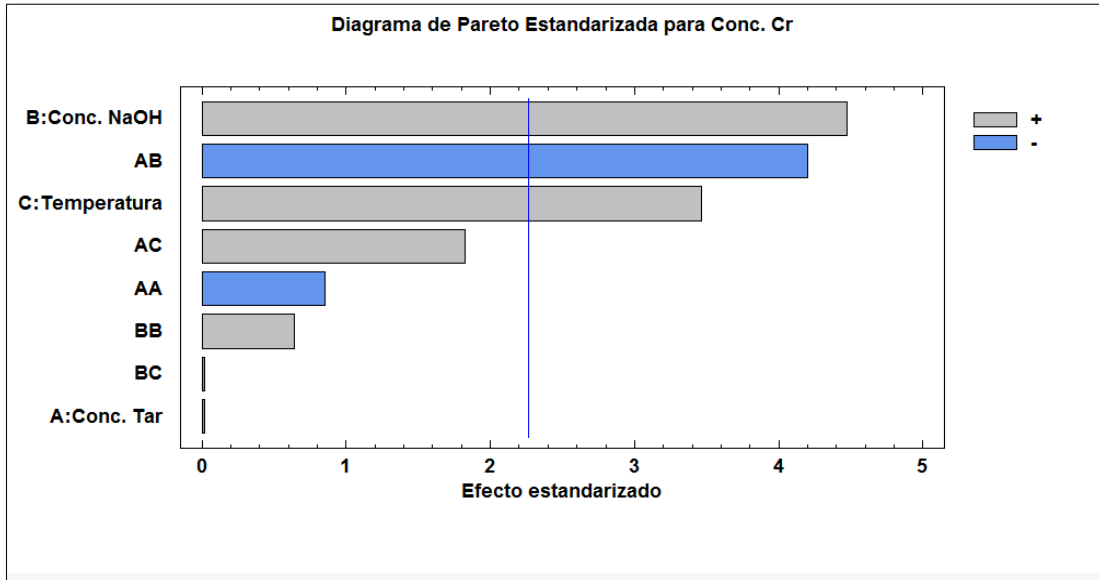


Imagen 5 Grafica de Pareto estandarizada para concentración de Cr

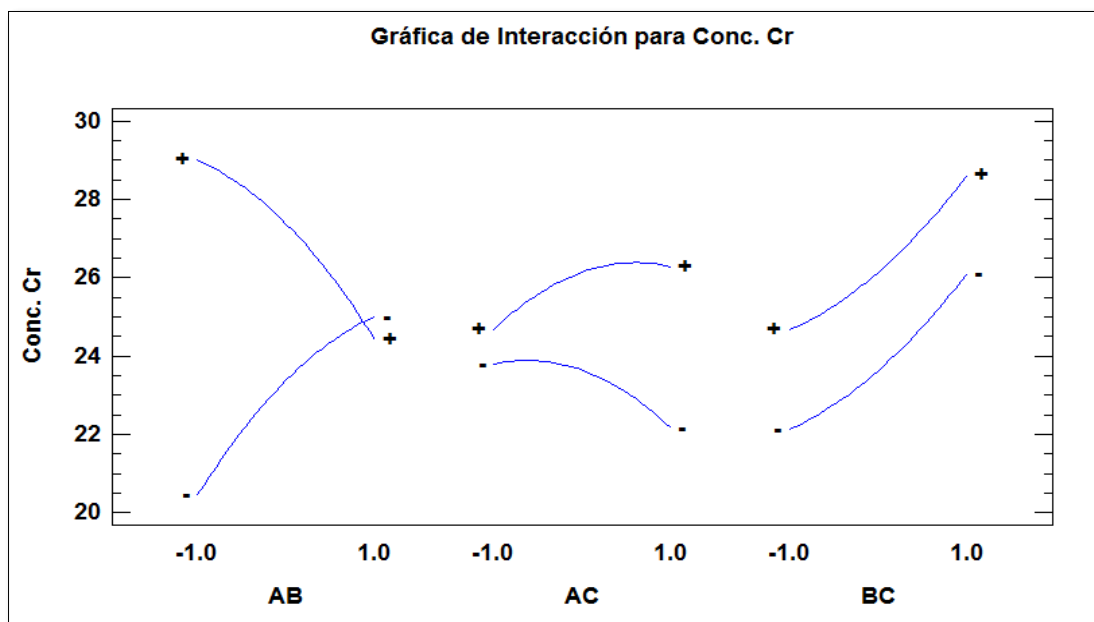


Imagen 6. Interacción para concentración de Cr

Intervalos de confianza del 95.0 de confianza (intervalos) basados en el error total con 9 g.l. ($t = 2.26216$). La Tabla 7 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. Igualmente se muestran los intervalos de confianza del 95.0 % para los estimados.

Tabla 7 Efectos estimados para concentración de Cr (mg/L).

Efecto	Estimado	Int. Confianza	V.I.F.
Promedio	24.8889	+/- 1.8318	1
A:Conc. Tar	-0.0166	+/- 2.0067	1
B:Conc. NaOH	3.9666	+/- 2.0067	1
C:Temperatura	2.5111	+/- 1.6384	1
AB	-4.5625	+/- 2.4577	1
AC	1.6166	+/- 2.0067	1
BC	-0.0166	+/- 2.0067	1

La optimización consistió en generar una ecuación conforme a los niveles de las variables que estamos utilizando y con los porcentajes de extracción que ingresamos, los valores que arroja para optimizar el proceso se muestran en la Tabla 9. En la interpretación gráfica de superficie de respuesta podemos observar el comportamiento de las variables con la ecuación de ajuste. Con las condiciones óptimas que arroja el software, se alcanzará un porcentaje de extracción de cromo del 29.434 %.

Tabla 9 Condiciones óptimas para la extracción de cromo.

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Conc. Tartrato	-1.0	1.0	-1.0
Conc. NaOH	-1.0	1.0	1.0
Temperatura	-1.0	1.0	1.0

La superficie de respuesta que se presenta a continuación es con la temperatura baja, que corresponde a 25°C (Ver Imagen 8).

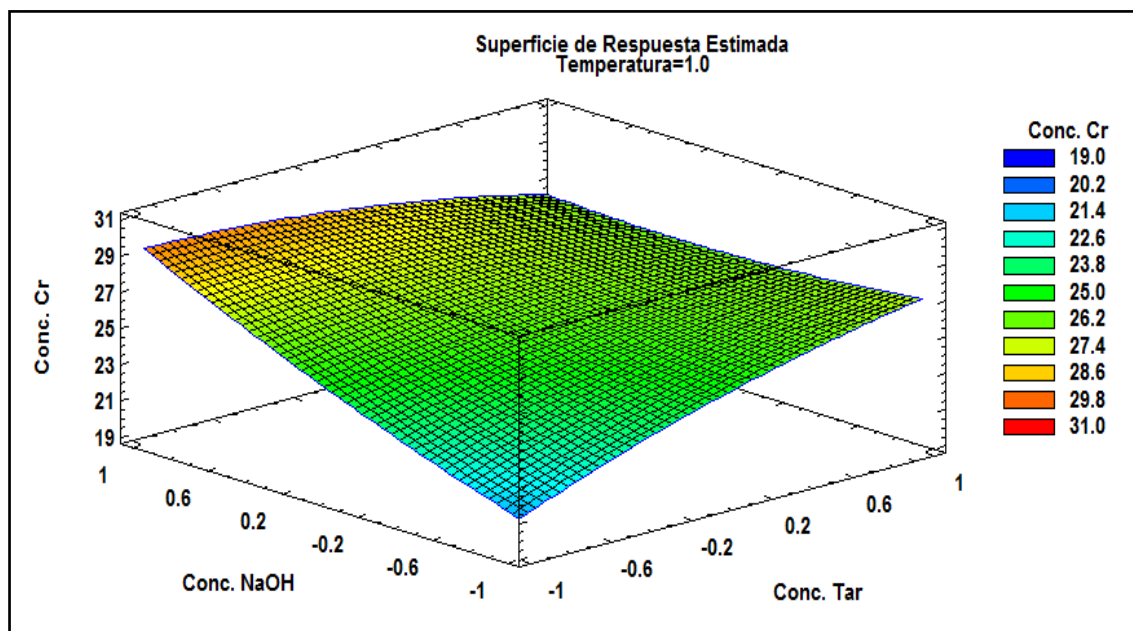


Imagen 8. Superficie de respuesta que describe el comportamiento de las concentraciones de los reactivos y su interacción con la concentración de cromo.

En la siguiente Tabla 10 se muestran la comparación de las condiciones en donde se obtuvieron mayor porcentaje de extracción de cromo, y las condiciones óptimas que nos arroja el programa al hacer el análisis de datos:

Tabla 10 Comparación de mejores condiciones de extracción de cromo y las óptimas.

Variabes	Mejores condiciones	Óptimo
Tartrato de potasio	1.5 N (0)	1.0 N (-1)
Hidróxido de sodio	0.4 N (1)	0.4 N (1)
Temperatura	35 °C (1)	35 °C (1)

El análisis estadístico es de gran relevancia, ya que se observó que con el diagrama de Pareto que los efectos que son importantes son: la concentración de hidróxido de sodio y el tartrato de potasio. Las variables que tienen interacción entre sí son las concentraciones de los reactivos, dejando de un lado la temperatura. La concentración de tartrato tiene un límite para extraer el cromo si sigue aumentando baja la eficiencia, mientras que la concentración de hidróxido de sodio y la temperatura puede ir aumentando y el porcentaje de remoción se incrementa. El mayor valor de extracción de cromo que se logro es el 28.6 %, con las condiciones óptimas aumenta un uno por ciento de remoción, con la disminución de la concentración de tartrato de potasio, siendo muy conveniente porque es el reactivo más caro empleado, solo por mencionarlo, ya que este trabajo no tiene como objetivo hacer un análisis de costos.

8.3 Prueba a nivel piloto en lote

Al analizar los datos del diseño de experimentos, la mejor extracción se logró en el experimento 18, que corresponde a una concentración media de tartrato de potasio (1 N), la temperatura alta (35 °C) y una concentración baja de hidróxido de sodio (0.4). Por lo tanto, estas condiciones se probaron a nivel piloto. En este experimento se hizo la cinética de la extracción de cromo, en las primeras tres horas se observa que la extracción va aumentando, pero después de esa hora ocurre que la extracción baja y vuelve a incrementar (Ver Imagen 9), lo que indica que cuando baja era el tiempo en el que debimos de haber parado la extracción, pero como la cinética era de 12 h, se continuo y el valor de concentración de cromo empezó a subir nuevamente debido a que la raspa se estaba hidrolizando totalmente.

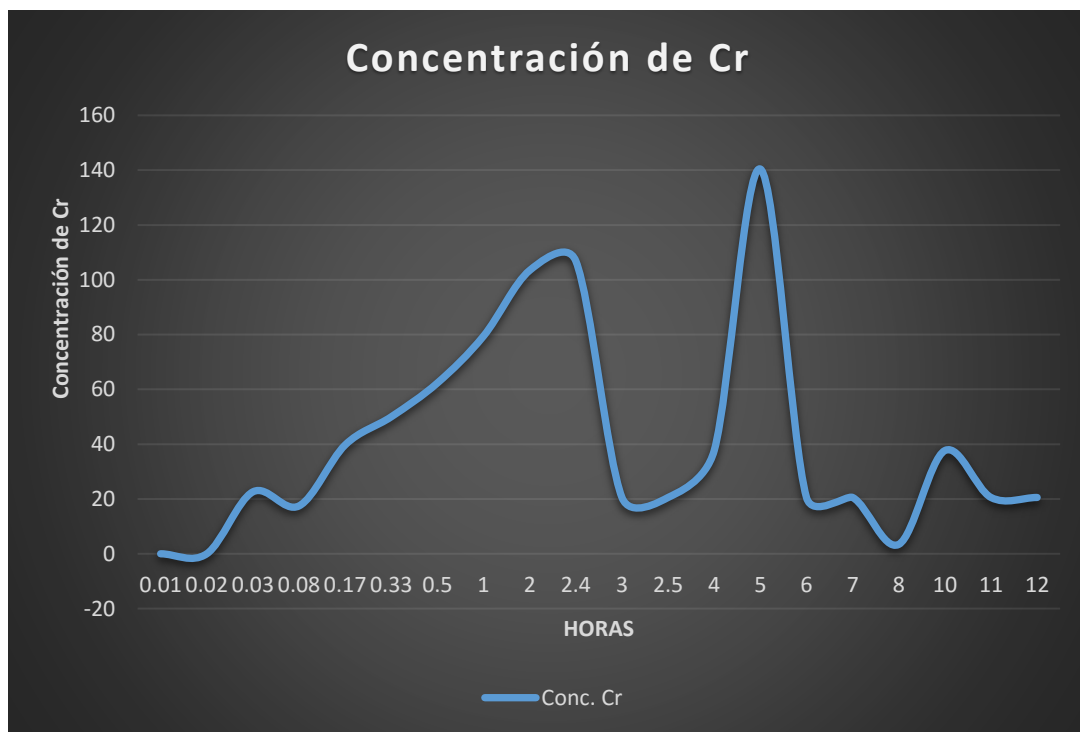


Imagen 9. Extracción de cromo, prueba en lote.

Al iniciar la cinética el reactor se observaba de un color verde azulado, pero era por la hidratación que había tomado la raspa que daba ese efecto, pero el color de la solución de extracción aun no tomaba color, hasta el paso de las horas. En la Imagen 10 se compara el reactor al iniciar la cinética y al terminar la hidrólisis. Como la intención del experimento era recuperar el material proteínico, esta prueba a nivel piloto, es positiva dado que se observó una hidrólisis de la raspa.



Imagen 10. Comparación de reactor en prueba piloto en lote. A la izquierda el reactor al iniciar el proceso, a la derecha al finalizar.

8.4 Prueba piloto en continuo

Se decidió repetir las condiciones del experimento 12 que corresponden a una concentración media de tartrato de potasio (1.0 N), concentración baja de hidróxido de sodio (0.1 N) y temperatura ambiente (25°C), este experimento se trabajó a nivel piloto, por tener mayor recuperación de material proteínico al filtrar las muestras de la etapa a nivel laboratorio ver imagen 11.

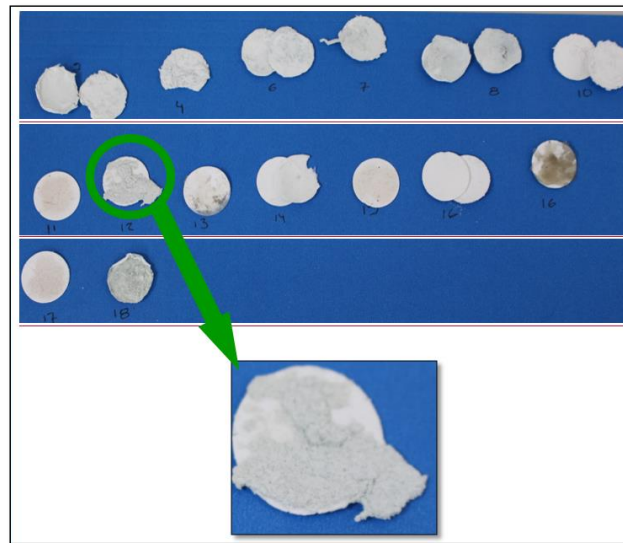


Imagen 11. Comparación de material proteínico recuperado.

El desarrollo de este experimento, implicó hacer una cinética de extracción de cromo, en donde el comportamiento que se observó es que conforme pasan las horas de extracción, va aumentando la concentración de cromo, después de 6 h, se mantiene constante la extracción por 20 h y en las últimas 3 h del proceso, baja la concentración de cromo (Ver Imagen 12).

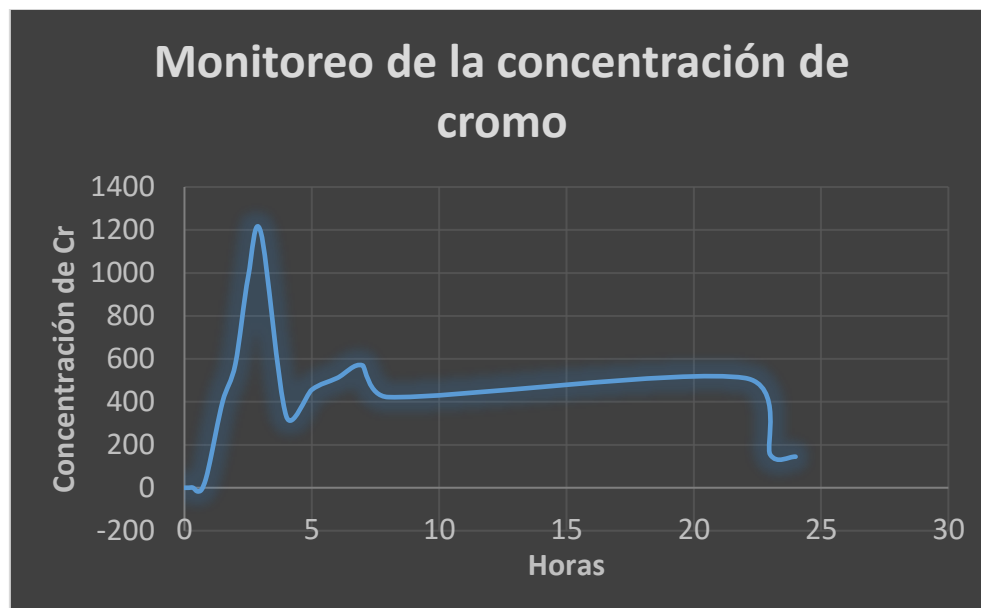


Imagen 12. Cinética de la extracción de cromo

8.5 Prueba piloto con recirculación de baños

Este experimento se llevó a cabo con el lixiviado con cromo de la prueba dos: piloto en continuo. Este proceso tiene ventajas tales como: porcentajes de extracción de hasta 86% (como óxidos de cromo), visualmente también se nota que en el tercer cambio de baño residual la tonalidad que adquiere de verde es muy baja, lo que significa que el cromo presente está en bajas cantidades (Ver Imagen 13), se puede recuperar hasta un 95 % del material inicial de raspa en masa, debido a que el otro 5 %, se puede llegar a hidrolizar por el tamaño de partícula de 0.1 mm que tenían. La desventaja que representa este proceso es la duración de 72 horas, además de tener contenedores para ir almacenando los baños y recircularlos hasta su saturación.



Imagen 13. Comparación de baños residuales de la prueba piloto con recirculación de baños. (De izquierda a derecha: 1er baño, 2do baño, 3er baño.

El comportamiento que tenían los valores de la concentración de cromo, se observan en la Imagen 14.

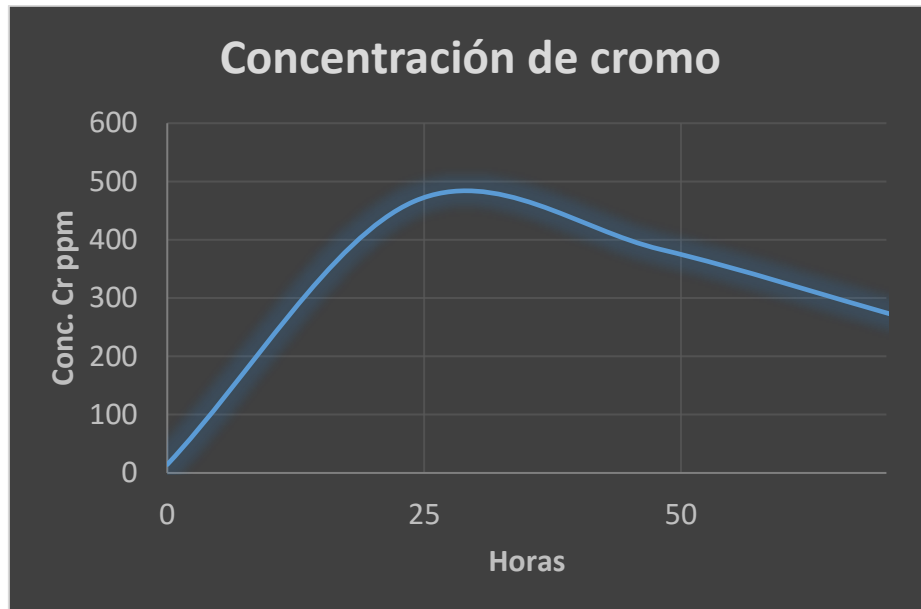
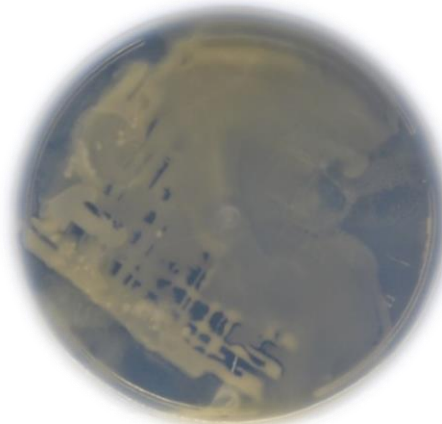


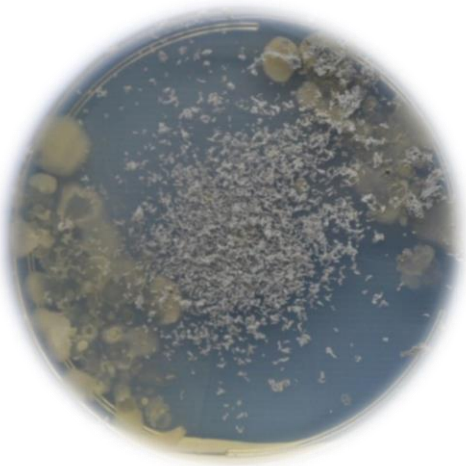
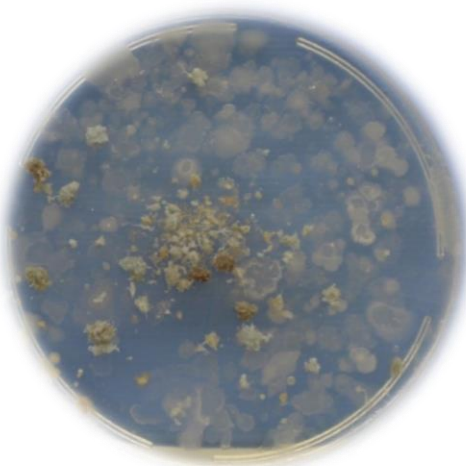
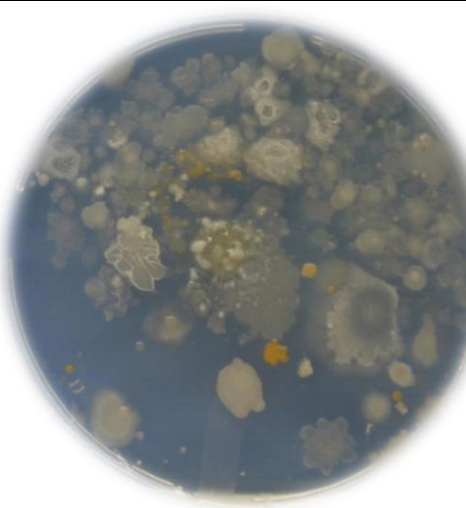
Imagen 14. Extracción de cromo en prueba piloto, con recirculación de baños.

8.6 Pruebas de digestión anaerobia

Para las pruebas de digestión anaerobia, primero se verificó que el inóculo estuviera activo mediante pruebas de actividad microbiana (Ver Tabla 11). Se desarrollaron pruebas de inhibición con la raspa sin tratamiento (blanco), y material proteínico proveniente de las pruebas piloto dos y tres. En las cajas Petri, se puede observar que el inóculo de excremento porcino, presenta crecimiento, lo que indica que los microorganismos se encuentran activos y favorecen la digestión anaerobia. En el blanco, la raspa tiene un 3.15 % de óxidos de cromo, y se observa la formación de un halo de inhibición por la presencia de cromo. La raspa proveniente del proceso en continuo, tiene crecimiento bacteriano bajo, porque también se desarrolló un halo de inhibición de menor tamaño, debido a la concentración de óxidos de cromo de 1.15 %. Por último, la prueba con el material proteínico de la prueba 3 en piloto con recirculación de baños, tiene un 0.41 % de óxidos de cromo, por lo tanto al ser menor la cantidad de cromo el desarrollo de los microorganismos se observa en toda la caja Petri.

Tabla 11 Prueba de actividad microbiana del inóculo.

Proceso de raspa	Porcentaje de cromo en la raspa	Evidencia de crecimiento bacteriano
Inoculo	blanco	

Proceso de raspa	Porcentaje de cromo en la raspa	Evidencia de crecimiento bacteriano
Blanco	3.15	
Raspa proveniente del proceso piloto en continuo.	1.15	
Raspa proveniente del proceso piloto tres, recirculación de baños.	0.41	

En estas pruebas, se observa una clara tendencia de inhibición del crecimiento bacteriano a medida que incrementa el contenido de cromo en el material. De aquí que el mayor crecimiento se observara en la muestra proveniente de la prueba 3.

Para las pruebas de digestión anaerobia, se probaron cuatro condiciones, que corresponden a:

- Inoculo
- Inoculo + raspa sin tratamiento
- Inoculo + material recuperado del tratamiento 2. Prueba piloto en continuo.
- Inoculo + material recuperado del tratamiento 3. Prueba piloto con recirculación de baños.

La raspa y el material recuperado, tenían diferentes características físicas, se pueden observar en la Imagen 15.



Imagen 15. Digestores. De izquierda a derecha, el inoculo, raspa, material recuperado de tratamiento dos y tres.

El montaje del equipo se observa en la Imagen 16. Los digestores, fueron monitoreados durante 15 días, debido a la poca cantidad de biomasa que se añadió.



Imagen 16. Digestores anaerobios.

La producción de biogás, se presenta a continuación en la Tabla 12.

Tabla 12 Producción de biogás.

Experimento	Biogás producido en ml/día
1 Bco. inoculo	0
2 Raspa sin tratamiento	0
3 Raspa en continuo	8
4 Raspa lote-baño reciclado	20.5

El volumen mínimo de lectura del analizador de biogás es de 100 mL. el único experimento produjo esta cantidad fue el experimento 4, correspondiente al material proteínico recuperado de la prueba piloto con recirculación de baños, obteniendo un valor de CH₄ de 7.5 %. En la Imagen 17, se observa los digestores montados y la en el tercer experimento el eudiómetro tiene 100 ml de biogás.



Imagen 17. Digestores montados

9. CONCLUSIONES

Con este trabajo podemos concluir que la alternativa propuesta para el uso de la raspa proveniente de la industria curtidora, tuvo éxito, se cumplieron todos los objetivos planteados. Los reactivos químicos que se utilizaron son viables para este proceso en diferentes combinaciones, logrando un rango de extracción de cromo del 18 al 28 % en las pruebas a nivel laboratorio de 50 ml.

El diseño de experimentos nos permitió analizar el comportamiento de las variables del proceso, se observó que los reactivos químicos a concentraciones altas pueden ser muy agresivas para la raspa, al tratar de extraer el cromo esta se hidrolizó totalmente provocando la pérdida del material proteínico, lo que limitó su aplicación en el proceso de digestión anaerobia. En las cinéticas a tiempos de retención muy largos o con condiciones muy alcalinas se puede hidrolizar el precursor.

El análisis estadístico permitió analizar el comportamiento que tuvo cada una de las variables de extracción, que tan importantes son de forma individual y su interacción entre ellas dando a conocer cuales tienen más influencia en la extracción. La concentración de tartrato de potasio pasa por un máximo, mientras que la temperatura y el hidróxido de sodio aumentan su porcentaje de extracción a medida que aumenta su concentración.

El desarrollo de experimentos a nivel piloto (3 L), permiten analizar si las variables tienden al mismo comportamiento que en un volumen de 50 ml. La primera prueba piloto, no se logró extraer el mismo porcentaje de cromo por que se hidrolizó la raspa. En las siguientes dos pruebas piloto el material proteínico fue el suficiente para el desarrollo de los experimentos de digestión anaerobia.

El inóculo con el que se trabajó aún estaba activo en las pruebas de actividad microbiana y tuvo crecimiento microbiano en los medios de cultivo específico, mientras

que la raspa con contenido de Cr(III) generó un halo de inhibición. Esto indica que a esas concentraciones es tóxico para las bacterias, no les permite reproducirse por lo que es necesario realizar el proceso de extracción del Cr(III) y el material proteínico con 1.15 % y 0.41 % de Cr(III) lo cual permite el crecimiento de bacterias, por lo tanto a estas concentraciones fue posible continuar con el proceso de digestión anaerobia.

En las pruebas de digestión anaerobia se utilizó el inóculo como blanco y como respuesta no produjo biogás porque no tenían materia orgánica para consumir. El proceso en donde se obtuvo mayor porcentaje de extracción de cromo en la raspa, permitió cuantificar la cantidad del biogás producido, lo cual, postula como una excelente alternativa al manejo de residuos para la obtención de energía, pero que requiere de mayor investigación para lograr optimizar el proceso. Las variables que se deben de estudiar, son la relación de material: inóculo, para analizar la degradación de la materia orgánica con respecto a la cantidad de microorganismos presentes.

Las metodologías propuestas en este estudio, se pueden considerar como alternativa para el residuo de la raspa, son procesos sencillos de realizar sin embargo, también se tiene que analizar los costos, ya que no fueron objetivos del presente trabajo.

10. PERSPECTIVAS

Este trabajo sienta las bases de una línea de investigación que conjunta el aprovechamiento de un residuo sin valor para la generación de energía, coadyuvando a la generación de tecnología con el fin de una producción sostenible de piel. Este trabajo es un punto de partida para futuros trabajos en donde se pueden trabajar varias cosas como:

- a) Optimizar las condiciones de extracción de cromo, para lograr porcentajes mayores a 86%, se tendría que estudiar a detalle el comportamiento de las variables
- b) Hacer cinéticas para determinar con exactitud cuánto tiempo de retención necesita la raspa antes de hidrolizarse completamente.
- c) En los procesos en piloto con recirculación de baños, estudiar cuantas veces se puede reutilizar el baño, y con ello con que concentración se satura.

11. BIBLIOGRAFIA

- [1] IMPLAN 2010."Actualización del Atlas de riesgo de León, Gto. 2010". Capítulo 7. Fenómeno químico Tecnológico.
- [2] Tenería Lefard "Tenerías en León un referente mundial"
<http://acamexleon.com/novedades>
- [3] Diario Oficial de la Federación. (2005). Norma Oficial Mexicana NOM-052-Semarnat-2005. Última Reforma Publicada DOF 23-06-2006, pp.40. Consultado de http://www.inb.unam.mx/stecnica/nom052_semarnat.pdf
- [4] A. Pati, R. Chaudhary & S. Subramani. "A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues" Environmental Science and Pollution Research, volumen 21, No.(19), pp11266–11282, (2014).
- [5] Estrada Monje A. "Reciclado y tratamiento de residuos II", pp 19-32, (2008)
- [6] Solei i Solei. "Curtición al cromo en procesos de curtido" 2000 th Ed. Pp271
- [7] Chávez Porras A. "Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo" Revista Ingenierías Universidad de Medellín, vol. 9, No. 17, pp. 41-50 - ISSN 1692-3324.
- [8] Solera del Río J. & Álvarez Gallego C. "De residuo a recurso, el camino hacia la sostenibilidad" 1th, España 2014.
- [9] Cepero L., Savran V., Blanco D., Piñón M. R. D., Suarez J., & Palacios A. "Producción de biogás y bioabonos a partir de efluentes de biodigestores. Pastos Y Forrajes" volumen 35 No.(2), 219–226 (2012).
- [10] Biog E. S. E. L. & Biog D. E. L. , "Como energía renovable no convencional, pp4–5 (2010).
- [11] Morera J.M. & Casanovas P.M. "Química técnica de la curtición" Volumen 52 pp 55. ISBN 84-931837-0-9
- [13] Merlin Christy P., Gopinath L. R., & Divya D. (2014). "A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and

- microorganisms". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volumen 34, pp167–173. <http://10.1016/j.rser.2014.03.010>
- [14] Adekunle K. F., & Okolie J. A. "A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion". *Scientific Research Publishing Inc.*, 6(March), pp205–212 (2015). <http://10.4236/abb.2015.63020>
- [15] Zhang Q., Hu J., & Lee D.J. "Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates". *Renewable Energy*, volumen 98, pp108–119 (2016). <http://10.1016/j.renene.2016.02.029>
- [16] Ferreira M. J., Almeida M. F., Pinho S. C., & Santos I. C. "Finished leather waste chromium acid extraction and anaerobic biodegradation of the products", *Waste Management*, volumen 30 No. (6), pp1091–1100 (2010). <http://10.1016/j.wasman.2009.12.006>
- [17] Blanco D. et al. "Manual para el diseño, montaje y operación de digestores plásticos de bajo costo". Una alternativa para Cuba. Estación Experimental "Indio Hatuey", Matanzas, Cuba. 38 p. (2011).
- [18] Métodos oficiales de análisis, "Determinación de óxido de cromo" Society of Leather Technologists and Chemists (SLC). SLC 8.IUC 8. BS.1309:8 (1996)
- [19] Norma alemana "DIN 53 509"
- [20] Métodos oficiales de análisis. "Determinación de las cenizas totales y las cenizas insolubles en agua" Society of Leather Technologists and Chemists (SLC). SLC 7.IUC 7. BS.1309:1974)
- [21] Norma alemana "DIN 53 305"
- [22] Métodos oficiales de análisis. "Determinación de pH y del pH diferencial de un extracto acuoso del cuero" Society of Leather Technologists and Chemists (SLC). SLC 7.IUC 7. BS.1309:1974)
- [23] Norma alemana "DIN 53 312"
- [24] Ferrer Y. & Pérez Heidy. "Los microorganismos en la digestión anaerobia y la producción de biogás. Consideraciones en la elección del inóculo para el mejoramiento de la calidad y el rendimiento " *Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, vol. 43, núm. 1, enero-abril, 2010, pp. 9-20 Instituto Cubano de

Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar Ciudad de La Habana, Cuba

- [25] Abreu M. A., & Toffoli S. M. "Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics" *Ceramics International*, volumen 35 No.(6),pp 2225–2234. <http://10.1016/j.ceramint.2008.12.011>
- [26] Cristiane A. N. & Júnior J. de L. "Parameters To Design Batch Digesters Running With Dairy Cow Manure With and Without Inoculum". *Engenharia Agrícola*, volumen 30 No. (2), pp 212–223. <http://10.1590/S0100-69162010000200003>
- [27] Estrada Monje Anayansi, Reséndiz J. Roberto. "Recuperación de Sales de Cromo a partir de la Raspa y su Aplicación en el Curtido de Pieles.(2013)
- [28] Ferreira M. J., Almeida, M. F., Pinho S. C., Gomes J. R., & Rodrigues, J. L. "Alkaline Hydrolysis of Chromium Tanned Leather Scrap Fibers and Anaerobic Biodegradation of the Products. *Waste and Biomass Valorization*", volumen 5 No.(4),pp 551–562 (2014) .