

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**  
**ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**“Determinación de cromo hexavalente en descargas de aguas residuales de una curtiembre, ubicada en el sector de Izamba – Ambato en la provincia de Tungurahua, mediante espectrofotometría de absorción atómica.”**

**Disertación previa a la obtención del título de Licenciado en Ciencias Químicas,  
especialidad en Química Analítica.**

**MILTON ANDRÉS MEDINA DE LA BARRA**

**Quito, 2010**

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que la disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas, especialidad Química Analítica, del candidato Milton Andrés Medina de la Barra, ha sido concluida con las normas establecidas; por lo tanto puede ser presentada para la calificación correspondiente.

Fecha: \_\_\_\_\_

Firma del Director de la Disertación

## DEDICATORIA

*A mi madre, por ser un ejemplo de superación  
y lucha incansable.*

*A mi padre, por su apoyo y serenidad.*

*A mis hermanas, por todos los buenos momentos  
compartidos.*

*A Verito, por su amor y paciencia;  
y estar conmigo en los momentos más difíciles.*

*A Dios, por todas sus bendiciones.*

*El éxito no se logra sólo con cualidades especiales. Es sobre todo un trabajo de constancia,  
método y organización.*

*J.P. Sergent*

## AGRADECIMIENTOS

El presente estudio fue ejecutado gracias a la colaboración de una de las principales curtiembres de la provincia de Tungurahua y la Secretaria de Ambiente

Al Laboratorio de la Secretaria de Ambiente, por todas las facilidades y soporte brindado en esta investigación.

Al M. Sc. Pablo Pozo, por la colaboración y ayuda en la realización de la presente investigación.

Al M. Sc. Ramiro Merino, por su confianza y apoyo en la realización de la disertación.

Al M. Sc.. Yolanda Jibaja, por sus acertados consejos e importante ayuda.

A mis padres, por todo su amor y confianza durante toda mi vida.

A mis hermanas, por las experiencias vividas.

A Veronica Vásconez, por su apoyo incondicional, y cariño.

Al Lcd. Juan Carlos López, por compartir sus conocimientos y brindarme su amistad y apoyo.

Al Ing. Cristian Jara, por su confianza y ayuda en la realización de este trabajo.

Al Lcda. Amparito Jacome, por su importante ayuda y consejos.

Al Lcdo. Mauricio Zurita, por permitirme la realización del presente trabajo y por la información brindada.

A mis amigos Sofi, Hilda, Lucho, Juan Francisco, Michelle y en general a todas las personas que de unas u otra manera me han ayudado a lo largo de mi carrera y mi vida.

# TABLA DE CONTENIDOS

## PRELIMINARES

Portada.....	i
Certificación .....	ii
Dedicatoria .....	iii
Agradecimientos.....	iv
Tabla de contenidos.....	v
Lista de tablas .....	xi
Lista de figuras .....	xiii
Lista de gráficos .....	xiv
lista de anexos.....	xv
Abreviaturas .....	xvi
Resumen .....	1
Abstract .....	3
Introducción.....	5
CAPÍTULO I.....	8
1. EL CROMO.....	8
1.1. Generalidades.....	8
1.2. Fuentes naturales.....	9
1.3. Aplicaciones.....	10
1.4. Destino ambiental y transporte.....	10
1.5. Efectos en la salud.....	11
1.6. Efectos ambientales.....	13
1.7. Toxicología.....	14
1.8. Química del cromo hexavalente.....	15
2. PROCESO DE CURTIEMBRE.....	17
2.1. Proceso de ribera.....	18
2.1.1. Almacenamiento y recorte de las pieles.....	19

2.1.2. Remojo y lavado.....	19
2.1.3. Pelambre y encalado.....	20
2.1.4. Descarnado.....	20
2.1.5. Depilado y dividido.....	21
2.2. Proceso de curtido.....	22
2.2.1. Desencalado.....	22
2.2.2. Rendido (Purga).....	23
2.2.3. Piquelado.....	23
2.2.4. Curtido.....	24
2.2.5. Engrase.....	24
2.2.6. Recurtido.....	24
2.2.7. Teñido.....	24
2.3. Acabado.....	25
3. CURTIDO AL CROMO.....	25
3.1. Química de los curtientes de cromo.....	26
3.1.1. Basicidad y acidez.....	27
3.1.2. Basificación de una sal de cromo.....	27
3.1.3. Olificación.....	28
3.1.4. Oxalación.....	30
3.1.5. Hidrólisis.....	30
3.1.6. Concentración y basicidad.....	31
3.2. Teoría de la fijación de la sal de cromo.....	32
3.3. Variables del proceso.....	33
3.3.1. Optimización de la concentración de cromo.....	34
3.3.2. Potencial hidrógeno (pH).....	35
3.3.3. Temperatura.....	35
3.3.4. Tiempo.....	36

3.3.5. Acción mecánica. ....	36
3.4. Residuos del proceso de curtido al cromo.....	37
4. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	40
4.1. Generalidades.....	40
4.2. Componentes de un equipo de absorción atómica. ....	41
4.2.1. Fuente de radiación. ....	41
4.2.2. Atomizadores.....	42
4.2.3. Monocromadores.....	43
4.2.4. Detectores.....	44
4.3. Análisis cuantitativo.....	44
4.3.1. Métodos de cuantificación.....	45
4.3.1.1. Curvas de calibración.....	45
4.3.1.2. Métodos de adición de un estándar.....	46
4.3.1.3. Método de interpolación.....	46
4.4. Sensibilidad.....	46
4.5. Límite de detección.....	46
4.6. Interferencias.....	47
4.6.1. Interferencias espectrales.....	47
4.6.2. Interferencias químicas.....	47
4.6.3. Interferencia por ionización.....	48
4.6.4. Interferencia física o de matriz.....	48
CAPÍTULO II.....	49
PARTE EXPERIMENTAL.....	49
1. TOMA DE MUESTRA.....	49
2. DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE.....	51
2.1 Materiales.....	51
2.2. Material.....	51

2.3. Equipos.....	51
2.4. Reactivos.....	52
3. PROCEDIMIENTO.....	53
3.1. Preparación de la muestra.....	53
3.2. Determinación espectrofotométrica.....	54
3.3. Curva de calibración.....	55
3.4. Condiciones instrumentales del equipo de absorción atómica.....	57
4. CARACTERIZACIÓN DE OTROS PARAMETROS.....	57
4.1. Determinación de cromo total por el método de absorción atómica de llama.....	57
4.1.1. Materiales.....	58
4.1.1.1. Material.....	58
4.1.1.2. Equipos.....	58
4.1.1.3. Reactivos.....	58
4.1.2. Procedimiento.....	58
4.1.2.1. Digestión de muestras.....	58
4.1.2.2. Curva de calibración y análisis de muestras.....	59
4.1.3. Tratamiento de resultados.....	60
4.2. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).....	61
4.2.1. Materiales.....	61
4.2.1.1. Material.....	61
4.2.1.2. Equipos.....	61
4.2.1.3. Reactivos.....	62
4.2.2. Procedimiento.....	62
4.3. Determinación de potencial hidrógeno (pH).....	63
4.3.1. Materiales.....	63
4.3.1.1. Material.....	63
4.3.1.2. Equipos.....	64

4.3.1.3. Reactivos.....	64
4.3.2. Procedimiento.....	64
4.4. Determinacion de sólidos suspendidos totales.....	65
4.4.1. Materiales.....	65
4.4.1.1. Material.....	65
4.4.1.2. Equipos.....	65
4.4.1.3. Reactivos.....	66
4.4.2. Procedimiento.....	66
4.4.3. Tratamiento de resultados.....	67
4.5. Determinacion de sólidos totales.....	67
4.5.1. Materiales.....	67
4.5.1.1. Material.....	68
4.5.1.2. Equipos.....	68
4.5.1.3. Reactivos.....	68
4.5. Procedimiento.....	68
4.5. Tratamiento de resultados.....	69
4.6. Determinación de sólidos disueltos totales 180 °C.....	69
4.6.1. Materiales.....	69
4.6.1.1. Material.....	69
4.6.1.2. Equipos.....	70
4.6.1.3. Reactivos.....	70
4.6.2. Procedimiento.....	70
4.6.3. Tratamiento de resultados.....	71
4.7. Determinación de sólidos sedimentables.....	71
4.7.1. Materiales.....	71
4.7.1.1. Material.....	72
4.7.2. Procedimiento.....	72

CAPÍTULO III .....	73
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
CAPÍTULO IV .....	97
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	97
BIBLIOGRAFÍA.....	101

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> “Características físico – químicas del cromo” .....	9
<b>Tabla 1.2.</b> “Rango óptimo de pH, temperatura y tiempo para el curtido al cromo. ....	37
<b>Tabla 2.1.</b> “Concentración de los estándares para la curva de calibración de cromo (III).....	55
<b>Tabla 2.2.</b> “Condiciones instrumentales del equipo de absorción atómica”.....	57
<b>Tabla 3.1.</b> “Resultados del análisis de material de referencia certificado de cromo (III)”.....	76
<b>Tabla 3.2.</b> “Límite de detección y límite de cuantificación”.....	77
<b>Tabla 3.3.</b> “Resultados del análisis de fortificaciones en las muestras” .....	78
<b>Tabla 3.4.</b> “Resultados del análisis de material de referencia certificado de cromo (VI)” .....	79
<b>Tabla 3.5.</b> “Resultados del análisis de las soluciones estándar de dicromato de potasio”.....	79
<b>Tabla 3.6.</b> “Resultados de la determinación de cromo (VI) en la descarga final de aguas residuales del proceso de curtiembre”.....	80
<b>Tabla 3.7.</b> “Resultados de la determinación de potencial hidrógeno (pH) en la descarga final de aguas residuales del proceso de curtiembre”.....	82
<b>Tabla 3.8.</b> “Resultados de la determinación de cromo total en la descarga final de aguas residuales del proceso de curtiembre”.....	84
<b>Tabla 3.9.</b> “Resultados de la determinación de (DQO) en la descarga final de aguas residuales del proceso de curtiembre”.....	88

<b>Tabla 3.10.</b> “Resultados de la determinación de sólidos suspendidos, disueltos, totales y sedimentables en la descarga final de aguas residuales del proceso de curtiembre” .....	91
<b>Tabla 3.11.</b> “Caracterización de los efluentes líquidos típicos de una curtiembre después del proceso de curtido.” .....	95

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> “Diagrama Eh-pH para el cromo en medio acuoso” .....	17
<b>Figura 1.2.</b> “Diagrama del proceso de curtido” .....	39
<b>Figura 1.3.</b> “Esquema del equipo de absorción atómica” .....	41
<b>Figura 2.1.</b> “Descarga final del proceso de curtiembre” .....	50
<b>Figura 3.1.</b> “Curvas de calibración de cromo” ..	75

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 3.1.</b> “Cromo hexavalente” .....	81
<b>Gráfico 3.2.</b> “Potencial hidrógeno” .....	83
<b>Gráfico 3.3.</b> “Cromo total” .....	85
<b>Gráfico 3.4.</b> “Cromo total vs pH” .....	86
<b>Gráfico 3.5.</b> “Demanda química de oxígeno” .....	89
<b>Gráfico 3.6.</b> “Cromo total vs DQO” .....	90
<b>Gráfico 3.7.</b> “Sólidos suspendidos” .....	92
<b>Gráfico 3.8.</b> “Sólidos disueltos y totales” .....	93
<b>Gráfico 3.9.</b> “Sólidos sedimentables” .....	94

## LISTA DE ANEXOS

**Anexo 1:** “Fotografías de las etapas del proceso de curtiembre”.

**Anexo 2:** “Método EPA # 218.5 para Chromium, Dissolved Hexavalent (AA, Furnace Technique)”.

**Anexo 3:** “Espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin Elmer, modelo AAnalyst 300”.

**Anexo 4:** “Material de referencia, Standard Reference Material, SRM 3112<sup>a</sup> “Cromium VI” NIST”.

**Anexo 5:** “Material de referencia, Standard Reference Material, SRM 3112<sup>a</sup> “Cromium Total” NIST”.

**Anexo 6:** “Estándar de cromo, Chromium Standard Inorganic Ventures”.

**Anexo 7:** “Resultados de la determinación de cromo hexavalente en descargas de aguas residuales de una curtiembre”.

**Anexo 8:** “Resultados de la caracterización de sólidos en descargas de aguas residuales de una curtiembre”.

## ABREVIATURAS

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: Óxido de aluminio.

**°C**: Grados celsius.

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: Óxido de cromo (III).

**DQO**: Demanda química de oxígeno.

**DNA**: Ácido desoxirribonucleico.

**DBO<sub>5</sub>**: Demanda bioquímica de oxígeno en cinco días.

**DHHS**: El Departamento de Salud y Servicios Humanos.

**EPA**: Agencia de Protección Ambiental.

**FeO**: Óxido de hierro (II).

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: Óxido de hierro (III).

**g**: Gramos.

**g/L**: Gramos por litro.

**g/cm<sup>3</sup>**: Gramos por centímetro cúbico.

**IARC**: La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer.

**kg**: Kilogramos.

**mg/L**: Miligramos por litro.

**mL/L**: Mililitros por litro.

**mL:** Mililitros.

**min:** Minutos.

**mol:** Moles.

**mm:** Milímetros.

**mA:** Miliamperio.

**MgO:** Óxido de magnesio.

**MnO<sub>2</sub>:** Óxido de manganeso.

**nm:** Nanómetros.

**pH:** Potencial hidrógeno.

**ppm:** Partes por millón.

**ppb:** Partes por billón.

**R<sup>2</sup>:** Coeficiente de correlación.

**rpm:** Revoluciones por minuto.

**SS:** Sólidos suspendidos.

**SSed:** Sólidos sedimentables.

**SD:** Sólidos disueltos.

**ST:** Sólidos totales.

**µg:** Microgramos.

**λ:** Longitud de onda.

## RESUMEN

La industria del cuero es uno de los sectores más importantes en la economía de la provincia de Tungurahua y sin duda es uno de los más contaminantes, en especial, por el uso de cromo en el proceso. Es necesario incentivar al sector a la implementación de nuevas tecnologías que permitan mejorar la calidad de los cueros, obteniendo réditos económicos y a la vez disminuyendo el impacto ambiental de la fabricación.

El presente estudio tiene por objeto determinar cromo (VI) en la descarga líquida final del proceso de curtido en una curtiembre ubicada en el sector Izamba – Ambato en la provincia de Tungurahua, mediante espectrofotometría de absorción atómica.

En este trabajo se analizó cromo (VI) en un total de 16 muestras, tomadas semanalmente en la descarga final del proceso de curtiembre, durante un período de cuatro meses (mayo a agosto del 2009); siendo este periodo el de mayor producción anual.

Una vez tomadas las muestras, se realizó la separación del cromo (VI) mediante el método EPA # 218.5. El cual se basa en la separación de cromo (VI) de la muestra por coprecipitación de cromato de plomo con sulfato de plomo en una solución de ácido acético, después de la separación, el sobrenadante se retira y el cromo (VI) precipitado se solubiliza en ácido nítrico como cromo (III) y se cuantifica por absorción atómica. Para garantizar la confiabilidad de los resultados se trabajó con material de referencia certificado y fortificaciones.

Como complemento se llevó a cabo el análisis de otros parámetros tales como: Cromo total, potencial hidrógeno, demanda química de oxígeno (DQO), sólidos totales, suspendidos, sedimentables y disueltos; datos que servirán para la implementación de medidas correctivas con el afán de minimizar la cantidad de los residuos contaminantes en la descarga.

Se determinó que la concentración de cromo (VI) en la descarga final del proceso de curtiembre tiene como promedio 160 mg/L, siendo este valor superior a los límites permitidos por el Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULAS) que es de 0,5 mg/L. [1]

Además, con la determinación de los parámetros como cromo total, DQO, pH, y sólidos se concluye que existe una considerable carga contaminante en los efluentes generados, que se encuentra sobre los límites establecidos por la normativa (TULAS).

Esta investigación afirma, que es necesaria la implementación de una planta de tratamiento o de un sistema de producción más limpio para de esta manera reducir la contaminación generada por la industria del cuero.

## ABSTRACT

One of the most important sectors in the Tungurahua province's economy is leather industry and also one of the most polluting one, especially because of the utilization of chromium in the process. Therefore, it is necessary to encourage this industry to implement new technologies, enabling it to improve the quality of hides, obtaining economic profits and also reducing the environmental impact of manufacturing.

The present study aims to determine chromium (VI) in the final effluent of the tanning process in a tannery located in Izamba - Ambato in Tungurahua Province, by flame spectrophotometry atomic absorption.

This study analyzes chromium (VI) by atomic absorption technique. A total of 16 samples were taken at the final effluent of the tanning process for a period of four months (May to August), noticing that this period is the most productive per year.

Once samples were taken, the separation of Cr (VI) was immediately done by the method EPA # 218.5. The method is based on the separation of Cr (VI) from the sample by coprecipitation of lead chromate with lead sulfate in a solution of acetic acid. After separation, the supernate is drawn off and the Cr (VI) precipitates resolubilized in nitric acid as trivalent chromium Cr (III) and quantified by furnace atomic absorption. A standard reference material and fortifications were analyzed to guarantee reliability in the results and to ensure their quality.

As complement was also made the analysis of other parameters such as: Total chromium, potential hydrogen, chemical oxygen demand (COD), total, suspended, settleable and dissolved solids; data that will be useful to implement corrective measures in an effort to minimize the residual pollutants in the effluent.

With the obtained results, it is concluded that the concentration of chromium (VI) on the final effluent of the tanning process is about 160 mg/L and it exceeds the limits allowed according to existing legislation, that correspond to 0,5 mg/L.

Moreover, the results of the other parameters indicate that there is a considerable pollution load in the final effluents, which lies above the established limits. Accordingly, it is claimed, that it is necessary to implement a treatment plant or a cleaner production system to, thereby, reduce the pollution generated by the leather industry.

## INTRODUCCIÓN

La industria del cuero es una de las principales actividades económicas de la provincia de Tungurahua; en donde, según la Cámara de Calzado de Tungurahua se procesa el 90% del cuero y el 67% del calzado a escala nacional, y existen registradas alrededor de 50 curtiembres. Así mismo, esta provincia es considerada una de las más productivas del país, según el Ministerio de Agricultura se tiene aproximadamente 45000 hectáreas cultivables. Sin embargo, las comunidades aledañas a los ríos Ambato y Pachanlica, se ven afectadas debido al depósito de las aguas servidas y la descarga de desechos de curtiembre y de empresas que fabrican ropa, papel, alimentos, etc.

Estudios realizados por el Instituto Nacional de Riego (2002) demuestran que el agua de los ríos mencionados anteriormente contiene bacterias coliformes fecales, cromo, plomo, manganeso, hierro, plaguicidas, grasas y otros productos que pueden ocasionar graves consecuencias a la salud de la población, de los animales y el agro. Por este motivo, y considerando a la industria del cuero como una de las principales fuentes de contaminación, es importante el control de sus descargas líquidas.

El presente estudio fue realizado en colaboración con una de las principales curtiembres del sector, la cual está enfocando sus esfuerzos en reducir el impacto ambiental de sus descargas a través de la implementación de tecnologías de producción más limpias y el tratamiento del efluente previo a la descarga final. Para lo cual, es muy importante la determinación de uno de los principales contaminantes como es el cromo.

El proceso de curtiembre consiste en transformar la piel del ganado en el cuero comercial, a través de un proceso de fijación del agente de curtiente (cromo) sobre la piel. El objetivo de la curtición al cromo, es lograr que las características del cuero tales como: blandura, estructura compacta, resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción, elasticidad, etc; sean las adecuadas.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) de los Estados Unidos, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) han determinado que los compuestos de cromo (VI) son carcinogénicos en seres humanos. [2]

El cromo no se encuentra solo en la naturaleza, sino distribuido como cromita ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ) o piedra de cromo férrico. Puede presentarse en estados de oxidación de II a VI. Los estados de valencia de mayor interés industrial son el cromo (VI) y el cromo (III). El cromo se puede encontrar en el aire, suelo y agua luego de ser liberado durante su producción, uso o disposición de productos de cromo. [3]

El cromo tiene una doble relación con el organismo humano: como oligoelemento en su forma trivalente y como elemento altamente tóxico en su forma hexavalente. En su forma trivalente es un elemento biológicamente esencial e indispensable para la vida, ya que participa en diversos procesos bioquímicos y fisiológicos del ser humano, principalmente en el metabolismo de la glucosa, los ácidos grasos y el colesterol. En su forma hexavalente se comporta como un elemento tóxico que produce efectos nocivos

reversibles e irreversibles, tanto agudos como crónicos en diferentes sistemas del organismo humano. El contacto con ciertos compuestos de cromo (VI) puede producir úlceras en la piel. [2]

Los efectos en animales que ingieren compuestos de cromo (VI) son irritación y úlceras en el estómago, intestino delgado y anemia. Estudios realizados con animales de laboratorio, que han sido expuestos al cromo (VI), muestran daños de los espermatozoides y del sistema reproductivo del macho.

En las aguas residuales obtenidas después del proceso de curtido, el cromo se encuentra en mayor proporción en su forma trivalente; sin embargo, puede transformarse a su forma hexavalente en el agua y suelo, dependiendo de las condiciones existentes.

En el presente trabajo se utiliza absorción atómica que es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para determinar elementos metálicos. Esta técnica es robusta y de fácil automatización, pudiéndose aplicar a una gran variedad de muestras dando resultados confiables.

El objetivo planteado en el presente trabajo es determinar cromo hexavalente en la descarga líquida final del proceso de curtición de una curtiembre ubicada en el sector Izamba – Ambato en la provincia de Tungurahua, mediante espectrofotometría de absorción atómica, con el fin de obtener información sobre el grado de contaminación de los efluentes generados.

# CAPÍTULO I

## 1. EL CROMO.

### 1.1. GENERALIDADES.

El cromo es un elemento natural que se encuentra en las rocas, animales, plantas, suelo, polvo y gases volcánicos. En el ambiente se presenta en varias formas como son el cromo metálico, el cromo trivalente (III) y el cromo hexavalente (VI). Los estados de oxidación de mayor interés industrial son el cromo (VI) (cromatos y dicromatos) y en menor grado el cromo (III) (forma estable). [3]

El cromo (III) se encuentra naturalmente en el ambiente y es un elemento nutritivo esencial que el cuerpo requiere para promover la acción de la insulina, de manera que los azúcares, las proteínas y las grasas puedan ser utilizadas por el organismo. [4]

El cromo (VI) y el cromo metálico son generados principalmente por procesos industriales. El cromo metálico, es un sólido de color acero-grisáceo que se derrite a temperatura muy alta. Sus propiedades mecánicas, incluyendo su dureza y la resistencia a la tensión, determinan la capacidad de utilización. El cromo tiene una capacidad relativa baja de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo. Sin embargo, cuando se encuentra absolutamente libre de oxígeno, hidrógeno, carbono y nitrógeno es muy dúctil y puede ser forjado y manejado. Es difícil de almacenarlo libre de estos elementos. [2]

En la tabla 1.1., se indican las principales características del cromo.

**Tabla 1.1. Características físico – químicas del cromo.**

<b>Grupo</b>	6
<b>Número atómico</b>	24
<b>Símbolo químico</b>	Cr
<b>Estado de la materia</b>	Sólido
<b>Masa atómica relativa (g)</b>	51,996
<b>Densidad a 20°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	7,19
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	2672
<b>Punto de fusión (°C)</b>	1857
<b>Presión de vapor a 844 (°C)</b>	10 <sup>-6</sup> Pa
<b>Solubilidad</b>	Soluble en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico diluidos.

**Fuente:** ATSDR (2008) (Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades)

## 1.2. FUENTES NATURALES.

La fuente natural que constituye la primera materia para la obtención del cromo y todos sus derivados, es el hierro cromado o cromita ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ), en la cual el FeO está en general, substituido parcialmente por MgO, y el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lo está por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El mineral tiene un color negro de hierro, cristaliza en el sistema regular, pero generalmente se encuentra en masas compactas o granulares. Muchas variedades son fuertemente magnéticas, otras no lo son casi en absoluto. La serpentina constituye comúnmente los asientos o el acompañante de la cromita. La cromita puede producirse artificialmente. Se encuentra en abundancia especialmente en Zambia, Zimbabue, Malawi, Sudáfrica, India, Oceanía, Rusia, Cuba, Grecia, Asia Menor, Brasil, en pequeños yacimientos en Bosnia, Hungría, República Checa, Noruega, Suecia, Francia, etc. [2]

Además, el cromo se encuentra en forma de óxido en minerales potásicos como la fuchsita, mica de cromo; junto con cal en el gránate de cromo, con magnesia en el piropo, espinela, camerita, pirosclerita, serpentina; con alúmina en el ocre de cromo y en la miloschina, con berilio en la esmeralda y en el crisoberilo. La avalita es un silicato de potasio, aluminio y cromo. El cromo está también contenido en forma de ácido crómico en la crocoita, melanocroita (fenicita) que es un cromato de plomo; en la canquelinita (cromato de cobre y plomo), etc. [2]

### **1.3. APLICACIONES.**

Se usa para producir acero y otras aleaciones. El mineral cromita, que contiene la forma de cromo (III) y que se encuentra naturalmente, se usa como ladrillo de revestimiento en hornos industriales, en la manufactura de metales/aleaciones y de sustancias químicas. Los compuestos de cromo, principalmente las formas de cromo (III) y (VI) producidas por la industria, se usan para cromado de metales, manufactura de colorantes y pigmentos, curtido de cuero y preservación de madera. Cantidades menores se usan en barrenas usadas en la extracción de petróleo, inhibidores de corrosión, en la industria textil y en toner para copiadora. [3]

### **1.4. DESTINO AMBIENTAL Y TRANSPORTE.**

El cromo entra al aire, al agua y al suelo principalmente en las formas de cromo (III) y cromo (VI) como resultado de procesos naturales o de actividades humanas. Las emisiones producidas al quemar carbón, petróleo y la producción de acero pueden aumentar los niveles de cromo (III) en el aire. Soldar acero inoxidable, la manufactura de productos químicos y el uso de productos que contienen cromo (VI) pueden aumentar los niveles de éste en el aire. Los desagües de galvanoplastia e industria textil pueden

descargar cromo (VI). El curtido de cueros produce principalmente cromo (III), con la posibilidad de que cierta cantidad se transforme en cromo (VI). La elaboración de colorantes y pigmentos, pueden descargar cromo (III) y cromo (VI) a los cuerpos de agua. [2]

En el suelo, los niveles de cromo (III) y de cromo (VI) aumentan principalmente a causa de la disposición de productos comerciales que contienen cromo, residuos de cromo de la industria y cenizas de carbón provenientes de plantas de electricidad. Aunque la mayor parte del cromo en el suelo no se disuelve fácilmente en el agua, una pequeña cantidad de cromo se disuelve y puede alcanzar el agua subterránea. La movilización del cromo en el suelo depende del tipo y de la condición del suelo y de otros factores ambientales.

En el aire, el cromo se encuentra en forma de pequeñas partículas de polvo. Eventualmente, este polvo se deposita sobre la tierra y el agua. La lluvia y la nieve ayudan a removerlo del aire. Los compuestos de cromo generalmente permanecen en el aire menos de 10 días.

### **1.5. EFECTOS EN LA SALUD.**

El cromo metálico es menos común. No se sabe mucho acerca de sus efectos en los seres humanos, pero actualmente se cree que el cromo en éste estado no constituye un riesgo importante para la salud.

El cromo (III) es un elemento nutritivo esencial que ayuda al cuerpo a utilizar el azúcar, las proteínas y la grasa. Para adultos se recomienda una ingesta diaria de 50 a 200 µg de cromo (III). Se estima que en promedio, los adultos en los Estados Unidos consumen de

60 a 80  $\mu\text{g}$  de cromo al día en los alimentos. Por lo tanto, la dieta de muchas personas puede no proveer suficiente cromo (III). La deficiencia de éste metal en la dieta puede producir disminución de peso o retardo del crecimiento, funcionamiento anormal del sistema nervioso y una condición similar a la diabetes. Por lo tanto, los compuestos de cromo (III) han sido usados como suplementos dietéticos y son beneficiosos si se toman en las dosis recomendadas. No obstante, el ingerir grandes cantidades de cromo en este estado de oxidación puede causar problemas a la salud. [5]

En general, el Cr (VI) es más tóxico que el Cr (III). Respirar altos niveles (mayores que  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de Cr (VI), puede producir irritación de la nariz, estornudos, comezón, hemorragias nasales, úlceras, y perforaciones en el tabique nasal. Estos efectos han ocurrido principalmente en trabajadores que manufacturan o usan Cr (VI) durante meses o años. [6]

Se cree que el Cr (VI) es el principal causante del aumento en la tasa de cáncer de pulmón en trabajadores expuestos a altos niveles de cromo en el aire. Respirar pequeñas cantidades de Cr (VI) durante períodos cortos no causa problemas en la mayoría de la gente. Sin embargo, los altos niveles de cromo en el ambiente laboral han producido ataques de asma en gente que es alérgica. Asimismo, ingerir pequeñas cantidades de Cr (VI) no causa problemas; sin embargo, cantidades más altas han producido malestar estomacal, úlceras, convulsiones, daño del hígado, riñón y hasta la muerte. Los niveles de Cr (VI) que produjeron estos efectos fueron mucho más altos que aquellos a los que se puede estar expuesto a través de los alimentos o el agua. Los trabajadores expuestos a líquidos o sólidos que contenían Cr (VI) desarrollaron úlceras en la piel. [3]

El cromo (VI) posee dos características que explican su alto grado de toxicidad: en primer lugar las membranas celulares son permeables al Cr (VI), pero no al cromo (III) y en segundo aspecto el Cr (VI) se reduce a Cr (III) en el interior de las células de las mitocondrias y el núcleo. La reducción de cromo (VI) a cromo (III) intracelularmente y la capacidad de formar complejos de coordinación con otras moléculas intracelulares son dos mecanismos muy importantes en la toxicidad crónica del cromo (VI). [3, 4]

El mecanismo de muerte celular inducida por el cromo (VI) en donde la célula muere por deterioro en el núcleo, se observa fragmentación y marginación de la cromatina, condensación citoplasmática con conservación de la membrana celular y los organelos citoplasmáticos, incluye daño en la síntesis del DNA y cambios en los ciclos celulares, mecanismo que parece estar relacionado con los cambios carcinogénicos. [7]

#### **1.6. EFECTOS AMBIENTALES.**

En los sistemas acuáticos, la toxicidad de los compuestos solubles del cromo varía según la temperatura, pH y dureza del agua, y según las especies de organismos que los pueblan. Los compuestos del cromo (VI) se disuelven con facilidad, pero en condiciones naturales y en presencia de materia orgánica oxidable, se reducen rápidamente a compuestos con cromo (III) más estables y menos hidrosolubles. [8]

La movilidad del cromo en la pedosfera solamente puede evaluarse si se consideran la capacidad de adsorción y reducción de los suelos, y de los sedimentos. Los hidróxidos de cromo (III), una vez sedimentados, difícilmente vuelven a movilizarse, dado que la oxidación de los compuestos de cromo (III) para formar compuestos de cromo (VI) prácticamente no ocurre en forma natural.

El cromo (VI), aun en concentraciones relativamente bajas, ya resulta tóxico, siendo el pH del suelo un factor fundamental. El uso de abonos fosfatados incrementa el ingreso de cromo al suelo. [9]

En las plantas, el cromo (VI) ocasiona principalmente lesiones en el sistema radicular. No sólo las distintas especies sino también las distintas partes internas de las plantas difieren considerablemente en el modo de asimilar el cromo y en el tipo de lesiones que acusan. Los efectos tóxicos que el cromo ejerce sobre las plantas han sido descritos, fundamentalmente, en base a ensayos vasculares. En la avena, pudo comprobarse que las raíces no se desarrollaban y que las hojas se mantenían angostas, tomando una coloración pardo-rojiza con aparición de pequeñas manchas necróticas. [8]

Los compuestos del cromo (III) asimilados junto con los alimentos resultan relativamente inocuos; los compuestos del cromo (VI), en cambio, tiene efectos altamente tóxicos. Tanto los animales como seres humanos sólo incorporan a su organismo cantidades relativamente pequeñas de cromo por inhalación; la mayoría de las sustancias que contienen cromo ingresan al organismo a través de los alimentos y del agua que se bebe. La resorción en el intestino depende en gran medida de la forma química en que se presenta el cromo, se asimilan aproximadamente entre un 20 a 25% de los complejos de cromo orgánico y aproximadamente un 0,5% del cromo inorgánico. [8]

### **1.7. TOXICOLOGÍA.**

Debido a que los compuestos de cromo (VI) han sido asociados con cáncer de pulmón en trabajadores y han causado cáncer en animales, el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) de los Estados Unidos ha determinado que ciertos compuestos de

cromo (VI) (cromato de calcio, trióxido de cromo, cromato de plomo, cromato de estroncio y cromato de cinc) son carcinogénicos en seres humanos. [2]

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el cromo (VI) es carcinogénico, en base a suficiente evidencia en seres humanos expuestos al cromo (VI) en las industrias de producción de cromatos, de colorantes de cromato y de cromado de metales. Estos resultados también se basan en resultados de experimentos en animales expuestos a cromatos de calcio, cinc, estroncio y plomo; además, a trióxido de cromo (ácido crómico) y a dicromato de sodio. [2]

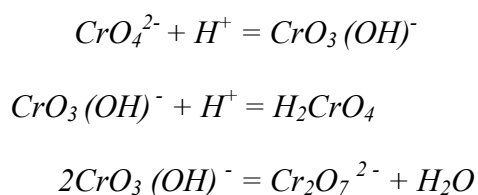
### **1.8. QUÍMICA DEL CROMO HEXAVALENTE.**

El cromo (VI) forma los llamados oxocompuestos los cuales son fuertemente oxidantes. El óxido crómico ( $\text{CrO}_3$ ) puede obtenerse como precipitado de color rojo – anaranjado, añadiendo ácido sulfúrico a las soluciones acuosas de dicromato de sodio o potasio.

El óxido de cromo (VI) es soluble en agua y por encima de su punto de fusión ( $197\text{ }^\circ\text{C}$ ) no es térmicamente estable, pierde oxígeno para dar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Oxida vigorosamente la materia orgánica en casi todas sus formas.

Especies con cromo (V) y (IV) se forman como intermediarios transitorios en la reducción de soluciones de cromo (VI), pero se trata de estados de oxidación que no poseen compuestos estables en solución acuosa, porque se transforman fácilmente de cromo (III) y (VI).

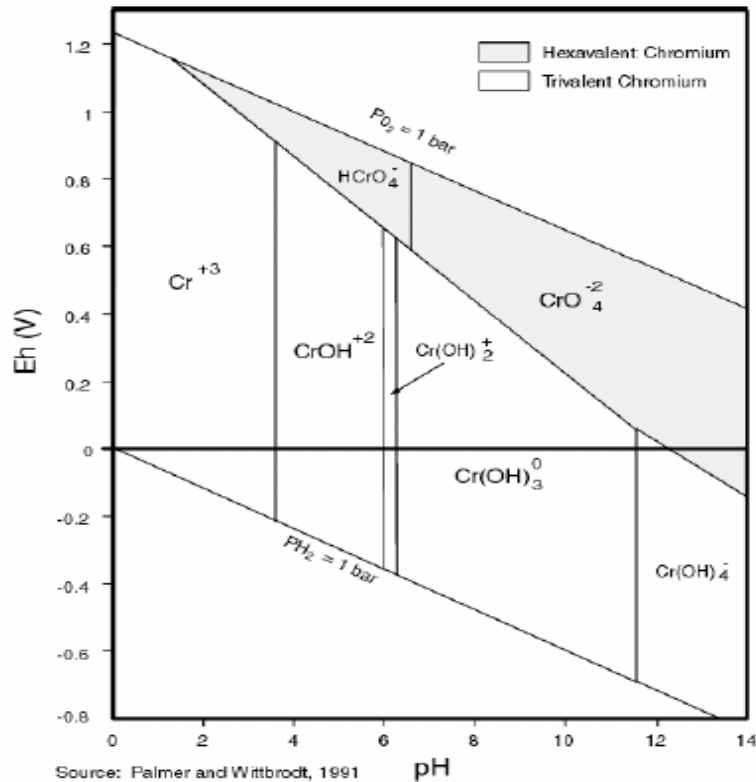
En soluciones alcalinas o ligeramente ácidas el cromo (VI) se encuentra como ion cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) de color amarillo. De estas soluciones se pueden precipitar los cromatos insolubles de bario, plomo y plata. Si se disminuye el pH, las soluciones se tornan de color anaranjado y formándose el ion dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). El mecanismo de esta reacción comprende la adición de un protón al cromato para dar  $\text{HCrO}_4^-$ , que luego dimeriza como se muestra a continuación.



Estos equilibrios dependen del pH del medio y se trata de equilibrios lábiles, al agregar cationes que forman cromatos insolubles precipitan los cromatos y no los dicromatos.

El Cr (III) existe en un amplio rango de Eh-pH. Para valores de pH menores de 3 predomina la forma iónica. Para valores de pH superiores a 3,5, la hidrólisis del Cr (III), en sistemas acuosos, da lugar a formación de hidróxidos.

En la figura 1.1., que se muestra a continuación se puede observar las diferentes formas químicas y estados de oxidación del cromo para los diferentes rangos de Eh y pH.



**Fuente:** Palmer y Wittbrodt (1991). Evaluación de las tecnologías de tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con cromo.

**Figura 1.1. Diagrama Eh-pH para el cromo en medio acuoso.**

## 2. PROCESO DE CURTIEMBRE.

Se denomina curtiembre al proceso de someter las pieles de animales en especial vacunos, a un tratamiento con sustancias llamadas curtientes como: cromo o taninos; y otras diversas operaciones, destinadas a producir modificaciones químicas y físicas en las pieles, con el fin de convertirlas en un material duradero, casi imputrescible, apenas permeable al agua y a la vez suave, elástico y flexible, el producto final es el cuero o la piel curtida. [9]

El curtido al cromo emplea sales de éste metal para producir una piel azulada o verdosa, más conocidas como wet blue, que es más resistente al calor y se usa para pieles de vestido, calzado e industriales.

El curtido vegetal emplea extractos de madera, corteza, hojas/tallos y frutos que permiten la conservación de la fibra del cuero y le incorpora ciertas características de morbidez al tacto y elasticidad; los cueros fabricados mediante esta técnica se destinan a la industria de suelas, correas, tapicería etc.

El proceso de curtición, en general, se divide en tres etapas principales: ribera, curtido y acabado. Existen algunas variaciones según sea el tipo de piel, la tecnología disponible y las características finales a conseguir en el cuero. Las principales sub-etapas de ribera y curtido se realizan en grandes recipientes cilíndricos de madera llamados fulones. A estos recipientes ingresan los cueros, el agua y los reactivos químicos, mientras que las sub-etapas de terminación ocupan equipos de acondicionamiento físico en seco.

## **2.1. PROCESO DE RIBERA.**

En esta fase se realizan operaciones mecánicas y tratamientos químicos que tienen por objeto limpiar las pieles de componentes que no son adecuados para el curtido, aislar la dermis, quitar todas las materias extrañas y dejarla dispuesta para absorber los materiales curtientes. [10]

Todos estos trabajos de ribera, donde se observan una serie de procesos químicos, físico-químicos y enzimáticos como en el remojo, pelambre y rendido o purga, tienden a cambiar, cada etapa a su manera, el empaquetamiento del tejido fibroso del colágeno, y

por ello estos procesos deber estar íntimamente relacionados. Cada proceso debe ajustarse en función de los otros de acuerdo, al tipo de pieles que se trabaje y la clase de artículo final a obtener. [10]

Los errores, omisiones o negligencias cometidas durante esta etapa pueden generar cambios no deseados e irreversibles en el tejido del colágeno, que lamentablemente no tendrán forma de revertirse o compensarse en las próximas etapas del proceso. Por este motivo muchos defectos del producto terminado, tienen su causa en estas zonas del proceso donde se define la calidad de la piel llamada " en tripa". [10]

Se denomina "piel en tripa" a la piel limpia y desprovista de tejido subcutáneo y capa de epidermis, debidamente tratada para pasar al proceso de curtido.

#### 2.1.1. ALMACENAMIENTO Y RECORTE DE LAS PIELES.

Una vez separada la piel de la carne del animal, se procede a recortar la piel de las patas, cola, cabeza y genitales, según un procedimiento estándar. Luego la piel se somete a un procedimiento de conservación para evitar su degradación biológica. Los procedimientos más usados son el secado al aire y el salado con sal común. También se incluye el uso de productos químicos para evitar el ataque de insectos a la piel. [11]

#### 2.1.2. REMOJO Y LAVADO.

Las pieles se limpian con agua y detergentes de toda materia extraña como tierra, sangre, estiércol, etc. En el caso de las pieles saladas se debe, además, eliminar la mayor parte de la sal proveniente de la conservación. Esta etapa también contribuye a devolverle a la piel la humedad perdida. [11]

Es importante considerar que a partir del momento en que la piel recupera su original estado de hidratación es susceptible de ser atacada por bacterias, lo cual implica monitorear continuamente todo el proceso para inhibir el crecimiento microbiológico.

#### 2.1.3. PELAMBRE Y ENCALADO.

Luego de la operación de remojo, las pieles suficientemente hidratadas, limpias y con algunas proteínas eliminadas de su estructura, pasan a las operaciones de pelado donde fundamentalmente se pretende, por un lado eliminar de la piel la epidermis junto con el pelo, y por otro aflojar las fibras del colágeno con el fin de prepararlas apropiadamente para los procesos de curtido. [11]

En esta etapa se somete a la piel a un ataque químico con cal (encalado) y con sulfuro de sodio, o un ataque enzimático, mediante proteasas, en solución acuosa. En algunas ocasiones, se agrega un agente coadyuvante como: tensoactivos, humectantes, aminas, etc. Es importante aclarar que en la industria en cuestión las aguas utilizadas en esta etapa se recirculan. [10]

#### 2.1.4. DESCARNADO.

En esta etapa se elimina de la piel, mediante cuchillas ya sea de forma manual o mecánica, el tejido subcutáneo (restos de músculos y nervios), las grasas o cualquier otro elemento indeseado que deben descartarse para evitar, entre otras consecuencias, el desarrollo de bacterias sobre la piel. [11]

#### 2.1.5. DEPILADO Y DIVIDIDO.

El depilado no se realiza cuando en el pelambre se trabaja en baños con alta concentración de sulfuro y buena agitación mecánica, pues con este procedimiento y un buen enjuague se elimina prácticamente todo el pelo de la piel. En el dividido se corta la piel depilada mediante una cuchilla por la mitad de su espesor para producir dos capas napa/flor y descarne. La parte de la piel que queda entre la cuchilla y la flor es la que será el cuero terminado y la parte entre la cuchilla y la carne es el descarne, que según su grosor puede ser más o menos aprovechable. Cuando el cuero que se va a dividir tiene un grosor no mucho mayor que el cuero a obtenerse, sólo se consiguen descarnes muy finos que no se pueden utilizar en la industria del cuero, pero se comercializan para la obtención de colas y gelatinas. [11]

El dividido se puede realizar después del pelambre (división en tripa), o después de curtir (en cromo). En el dividido en tripa se obtiene un lado de flor más delgado y será más fácil realizar las operaciones químicas que siguen al mejorar la penetración de los productos. Se logra una mejor calidad del cuero terminado y mayor superficie al existir una menor tendencia al encogimiento en la curtición. Los recortes del descarne pueden utilizarse para la obtención de gelatina. No se consume cromo en la parte del descarne, que al dividir en cromo será recorte con poco valor. [11]

El peso en tripa, determinado después de realizada esta operación sirve de base para calcular las dosis de productos químicos que se requieren en los procesos siguientes (desencalado, purga, piquelado y curtido).

## **2.2. PROCESO DE CURTIDO.**

En la fase de curtido las pieles reaccionan con productos químicos, estabilizando su composición orgánica, evitando de esta manera procesos de descomposición y putrefacción. Si el curtidor introduce cualquier variación en los parámetros físicos o químicos del proceso de curtición, puede variar la eficiencia del mismo, no sólo en la relación cromo fijado/cromo en solución, sino en las características del cuero obtenido. [10]

En la industria en estudio se procesan 150 pieles, el peso por piel es aproximadamente de 14 kilogramos y se ocupa alrededor 630 litros de agua por baño.

### **2.2.1. DESENCALADO.**

Esta etapa, mediante el uso de soluciones acuosas de ácidos como clorhídrico, sulfúrico, fórmico, etc. se ocupa en eliminar la cal (adherida o absorbida por la piel en su parte exterior, de los espacios interfibrilares, y la combinada con el colágeno); así como también en deshinchar la piel dándole morbidez y ajustar el pH de la piel para el proceso de purga. [10]

Si no se verifica la adecuada eliminación de la cal pueden observarse, entre otros posibles problemas: un aumento de basicidad en la curtición al cromo, crispación de la flor, toque duro o acartonado, soltura de la flor y su quiebre. Por otra parte si no logramos un deshinchamiento suficiente esto puede generar una sobrecurtición de flor, un curtido muy elevado, un cuero inelástico y quebradizo. [10]

### 2.2.2. RENDIDO (PURGA).

Es un proceso enzimático que permite un aflojamiento y ligera peptización de la estructura del colágeno, deshinchamiento de las pieles y al mismo tiempo que limpia la piel de restos de proteínas, pelo y grasas que hayan quedado de los procesos anteriores. Se usan enzimas proteasas absorbidas sobre aserrín de madera y agentes descalciantes (cloruro de amonio). El rendido se puede realizar en los mismos fulones de encalado o en uno distinto. [10]

El efecto o intensidad del purgado depende del tipo de cuero que deseamos como producto final, condiciones de conservación de la piel en bruto, grado de aflojamiento de la piel en el proceso de pelambre, grado de acción del descalcado y de los productos utilizados para realizar el rendido. [11]

Los problemas que se pueden presentar por un incorrecto rendido son: manchas en la piel, escasa eliminación de raíces de pelo y grasas, flor áspera, dura y quebradiza.

### 2.2.3. PIQUELADO.

En general se utiliza en el curtido con cromo, con el fin de eliminar totalmente el álcali que queda en la piel. En este proceso se acidifica la piel lo suficiente, de manera que se evite la precipitación de sales de cromo insoluble en las fibras del cuero durante el curtido. Se usan sales como: cloruro y sulfato de sodio, y ácidos como: sulfúrico y fórmico. [11]

Si esta alcalinidad no se eliminara tendríamos una curtición en superficie, que causaría modificaciones de la flor (quebradiza y tacto áspero) del cuero.

#### 2.2.4. CURTIDO.

El curtido es la transformación de la piel en el cuero comercial, a través de un proceso de fijación del agente curtiente sobre la piel, durante un tiempo determinado. El tiempo de curtido dependerá del tipo de producto a obtener, el agente de curtiente y el proceso en sí. Posteriormente el cuero, también conocido como wet blue, se lava para eliminar el exceso de curtiente y luego se seca. Los agentes de curtido más usados son las sales de cromo como el sulfato de cromo ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) y los curtientes vegetales (taninos). [11]

#### 2.2.5. ENGRASE.

Para obtener un cuero más suave y flexible se adicionan por impregnación aceites vegetales, animales o minerales.

#### 2.2.6. RECURTIDO.

Consiste en el tratamiento del cuero curtido con uno o más productos químicos, con el objeto de obtener un cuero más lleno, con mejor resistencia al agua, mayor blandura o para favorecer la igualación de tintura que no se han podido obtener con la sola curtición convencional. Los agentes recurtientes más utilizados son: sales de cromo ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ), recurtientes naturales y/o artificiales. [10]

#### 2.2.7. TEÑIDO.

Las pieles recurtidas son teñidas en fulones mediante colorantes ácidos o básicos.

### **2.3. ACABADO.**

El cuero teñido y seco pasa por varias sub-etapas de acabado, los cuales le dan la presentación deseada según sea el tipo de producto final. Por ejemplo, los cueros son raspados, ablandados, estirados, planchados, pintados, lacados, etc. [10]

En el Anexo 1., se muestra las fotografías de las etapas del proceso de curtiembre.

### **3. CURTIDO AL CROMO.**

Este procedimiento es utilizado hace más de un siglo. A diferencia del procedimiento que se basa en la utilización de vegetales como cortezas, maderas, hojas y raíces, en su mayoría de plantas tropicales o subtropicales como la mimosa, el quebracho o el castaño; evita que los cueros, con el paso del tiempo, se resequen. Las pieles, son sometidas a la acción de diferentes agentes químicos que interaccionan con las fibras del colágeno para obtener un cuero estable y durable. [9]

Si bien actualmente se están dedicando sostenidos esfuerzos para desarrollar procesos alternativos a la curtición con sales de cromo, y no obstante de existir algunos ejemplos en producción industrial sobre la elaboración de cueros sin dichas sales, el proceso de curtido al cromo es aún el más utilizado en el mundo para producir los diversos tipos de cueros que requieren los usuarios. [9]

El curtido consiste en introducir un agente curtiente en la piel, preparando previamente el colágeno para que grupos activos del curtiente se unan a grupos funcionales de la proteína. Las sales de Cr (III) son desde hace más de un siglo uno de los curtientes más

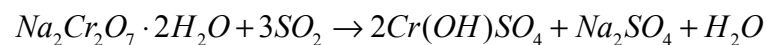
importantes. En la actualidad, mundialmente el 80% de todos los cueros se curten de esta manera.

El cuero húmedo curtido al cromo resiste bien temperaturas de 100°C y una vez seco guarda temperaturas de alrededor de 130°C. El proceso de curtido al cromo es considerado el más versátil, ya que permite recurtir las pieles, por sistema vegetal. [9]

### **3.1. QUÍMICA DE LOS CURTIENTES DE CROMO.**

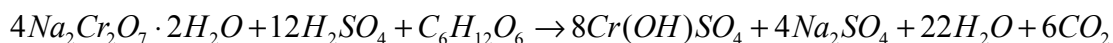
Los sulfatos de cromo sólidos utilizados por el curtidor son sales básicas de cromo que contienen sulfato sódico. Estas sales se presentan en forma de partículas de color verde. Su contenido de cromo oscila entre 22 y 27 % y su basicidad suele estar comprendida entre 33 y 52 %. Existe en el mercado sales de cromo autobasificables que llevan incorporado el producto basificante y cuya basicidad teórica es de unos 66 %. [12]

Las sales de cromo suelen obtenerse por reducción con glucosa o bien por reducción de dicromato sódico con anhídrido sulfuroso y contienen una basicidad de 33 %, la reacción de reducción de dicromato sódico con anhídrido sulfuroso es la siguiente. [13]



Este es un procedimiento simple y económico para reducir el dicromato presentando la ventaja de dar un producto uniforme ya que en la reacción no se forman subproductos y además no depende de la temperatura. [13]

Utilizando la glucosa como agente reductor tiene lugar la siguiente reacción, la cual es fuertemente exotérmica.



### **3.1.1. BASICIDAD Y ACIDEZ.**

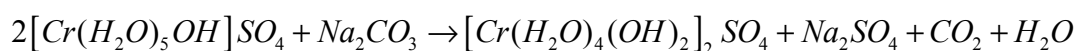
El sulfato de cromo tiene un poder curtiente muy limitado. Lo que es curtir se puede hacer solo con sulfatos básicos de cromo en los que una parte del sulfato se ha sustituido por grupos hidroxilo. El efecto curtiente también llamado astringencia aumenta con el número de OH, hasta que por encima de su basicidad aproximada del 60 % los fenómenos de olificación forman rápidamente agregados mayores que hacen que las sales curtientes de cromo disminuyan su solubilidad y con el tiempo lleguen a precipitar. [12]

### **3.1.2. BASIFICACIÓN DE UNA SAL DE CROMO.**

La astringencia de los curtientes de cromo aumenta al aumentar la basicidad, por lo tanto, la curtición se inicia con compuestos de cromo de basicidad reducida, normalmente del 33 %, con lo que se consigue una penetración rápida y curtición inicial suave de la piel, evitándose una sobrecurtición de las capas exteriores de la piel en tripa. A medida que transcurre la curtición, se aumenta la basicidad de los curtientes de cromo adicionando productos alcalinos tales como: sosa, carbonato o bicarbonato sódico anhidro, óxido de magnesio, sulfito sódico, y se realiza la curtición propiamente dicha y la fijación del curtiente. [12]

La basificación fue desde siempre una operación problemática dentro de la curtición al cromo. Los fallos en la basificación, por ejemplo una dosificación incorrecta, una adición demasiado rápida o un mal reparto o demasiado lento de los productos basificantes, suelen acarrear la formación de manchas en el cuero. En la curtición con productos autobasificables no hace falta basificar, se evitan fallos y se obtienen resultados más uniformes. [13]

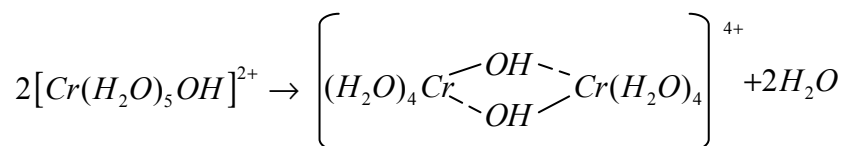
La reacción de basificación de una sal de cromo es la siguiente.



### 3.1.3. OLIFICACIÓN.

Durante el reposo del baño de curtición los grupos hidróxidos de dicho baño han penetrado al interior del complejo de cromo y al añadir ácido éste no puede reaccionar con aquellos. [13]

Las soluciones de las sales básicas de cromo van cambiando con el tiempo y se forman agregados moleculares en los cuales pueden existir dos, tres o más átomos de cromo. La reacción de olificación de una sal de cromo es la siguiente. [13]



Estas reacciones en las cuales las moléculas básicas de cromo se condensan entre si para formar agregados moleculares reciben el nombre de reacciones de olificación. En ellas el grupo hidroxilo que se encuentra unido a un átomo de cromo por una valencia primaria y

un enlace coordinado, se une a otro átomo de cromo por enlace coordinado. En las reacciones de olificación varía el número de átomos de cromo de cada molécula, pero no su basicidad. Realmente las reacciones de olificación consisten en la formación de agregados moleculares de mayor tamaño. [12]

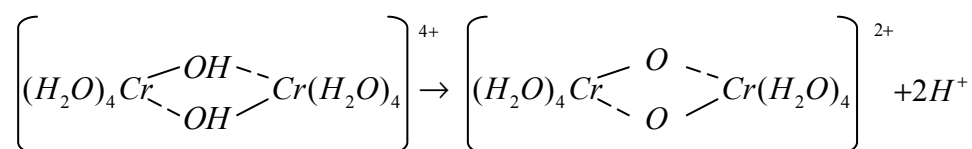
Los grupos hidroxilos unidos a un solo átomo de cromo al agregar un ácido se neutralizan fácilmente, incluso a temperatura ambiente. Los grupos hidroxilo olificados, es decir coordinados a los átomos de cromo, tienen una cierta estabilidad a la acción de los ácidos. Los hidroxilos olificados no reaccionan con los ácidos a temperatura ambiente pero se neutralizan con ellos a ebullición. [12]

Al producirse la olificación disminuye la concentración de las sales básicas y por consiguiente la disolución se acidifica. Los principales factores que regulan la olificación son la concentración, temperatura, tiempo y basicidad de la sal de cromo.

Al aumentar la concentración de la sal de cromo se favorece el número de choques entre las moléculas de cromo lo que facilita la olificación. Al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de reacción y por consiguiente se favorece la olificación. Las reacciones de olificación no son instantáneas y necesitan tiempo para que se alcance el equilibrio. Cuando más básicas sean las sales de cromo, estas contendrán mayor número de hidroxilo y por consiguiente mayor probabilidad de que tengan lugar las reacciones de olificación. [12]

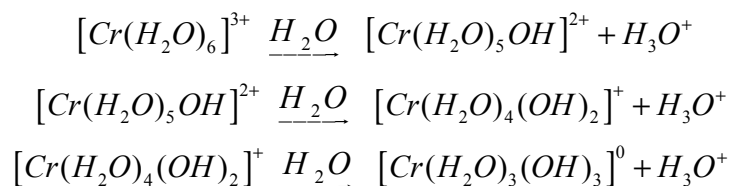
### 3.1.4. OXALACIÓN.

Las soluciones que contienen sales de cromo olificadas con el tiempo evolucionan ya sea por simple envejecimiento o por ebullición prolongada y dan soluciones más ácidas. Este hecho indica que ha tenido lugar una reacción y que se han formado unos nuevos compuestos que llamaremos oxalados. Las reacciones de oxalación consisten en que los grupos hidroxilos olificados eliminan iones hidrógeno quedando el átomo de oxígeno unido a los dos átomos de cromo por valencias principales, de la forma que se indica en la siguiente reacción. [13]



### 3.1.5. HIDRÓLISIS.

Las sales de cromo trivalentes disueltas en aguas presentan hidrólisis ácida, lo cual puede comprobarse al determinar el pH de una solución de una sal de cromo: las reacciones de equilibrio que tienen lugar son las siguientes. [13]



Los factores que influyen en la hidrólisis son: la concentración de la sal de cromo, la temperatura y el tiempo. Al diluir una solución de sal de cromo se favorece la hidrólisis ya que la concentración de los productos disminuye y si aumentamos la concentración de

la sal de cromo la hidrólisis se retrograda. Si una solución de sal de cromo la diluimos muy fuertemente la hidrólisis puede llegar a ser total y precipitar en forma de hidróxido de cromo que enturbiará la solución. [12]

### 3.1.6. CONCENTRACIÓN Y BASICIDAD

La cantidad de óxido de cromo (de sales básicas de cromo) fijado en la piel aumenta al aumentar la concentración de la sal de cromo hasta alcanzar un valor máximo. El aumento posterior de la concentración de la sal de cromo en el baño disminuye la cantidad de óxido de cromo que se fija sobre la piel. Un aumento en la acidez provoca una mayor desionización de los grupos carboxílicos de la piel reduciendo la fijación de la sal de cromo y disminuyendo la astringencia. [12]

Las soluciones concentradas de licores de cromo contienen mayor cantidad de complejos aniónicos y no iónicos. En principio al aumentar la concentración de la sal de cromo parece que debería haber una mayor fijación, no obstante al desaparecer complejos catiónicos disminuye la reactividad del cromo para con la piel. [14]

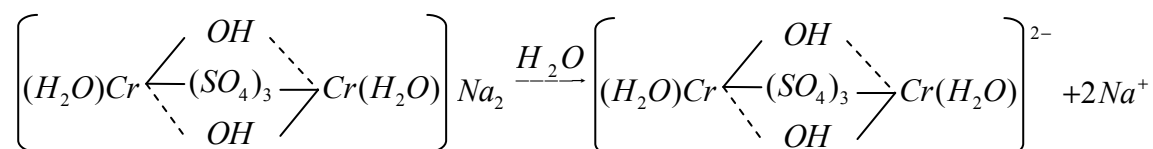
En baño corto el efecto mecánico del fulon es muy importante y favorece la penetración de la sal de cromo hacia el interior de la piel. En baño largo la acción mecánica es mucho menor, por dilución aumenta la cantidad de complejos catiónicos y aumentamos la basicidad de las sales de cromo, todo ello aumenta la astringencia y favorece una distribución homogénea de las sales de cromo. [14]

### 3.2. TEORÍA DE LA FIJACIÓN DE LA SAL DE CROMO.

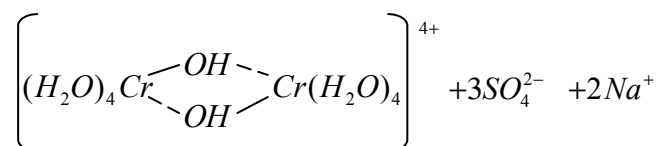
El proceso de curtido lleva consigo la formación de enlaces químicos transversales entre moléculas de la proteína del colágeno formándose un entramado de colágeno y producto curtiente.

El colágeno contiene diversos grupos funcionales siendo los principales los grupos hidroxilo, amino, carboxilo y amídicos, que se encuentran en las cadenas transversales y principales, existiendo múltiples posibilidades de unión con las sales de cromo. [13]

Inicialmente por efecto mecánico la sal se disuelve formando compuestos de cromo aniónicos del tipo.

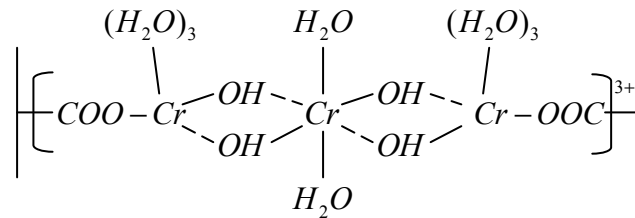


Con el tiempo (aproximadamente 6 horas) los grupos sulfato salen del complejo y el cromo se convierte en catiónico la reacción es la siguiente. [13]



Lo más probable es que entre el cromo y el colágeno se formen varios tipos de enlace. Se considera sin embargo que la gran estabilidad térmica que proporciona la curtición al

cromo a la estructura del colágeno es debido a la formación de enlaces por coordinación de los átomos de cromo con los grupos carboxílicos de las cadenas laterales de dos cadenas proteicas próximas. [13]



### 3.3. VARIABLES DEL PROCESO.

Controlar las variables del proceso tiene como propósito mejorar la eficiencia del curtido al cromo y, por consiguiente, reducir la carga contaminante contenida en los efluentes líquidos generados por esta operación.

La eficiencia del curtido al cromo se define como el porcentaje en peso de cromo que se fija al colágeno de la piel respecto a la cantidad total de cromo ofertado. Se entiende que el porcentaje de cromo fijado al colágeno corresponde al cromo que permanece en el cuero incluso después de las operaciones posteriores al curtido. [15]

Para lograr eficiencias de curtido mayores al 80 % se requiere minimizar el exceso de oferta de cromo y lograr el mayor agotamiento posible del cromo disuelto en el baño; asimismo, se requiere evitar que el cromo fijado en el colágeno se lixivie durante operaciones posteriores. Para lograr estos objetivos, se debe optimizar los siguientes parámetros. [15]

- La concentración del cromo en solución.
- El tiempo de curtido, el pH y la temperatura.
- La acción mecánica.

El óptimo control de variables debe determinarse experimentalmente en cada industria.

### 3.3.1. OPTIMIZACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CROMO.

La concentración de cromo se define como la cantidad en peso, de este metal, que se encuentra en solución por unidad de volumen, en la solución empleada como baño de curtido (por ejemplo, 10 g de cromo por litro de solución). [15]

La concentración del cromo disuelto varía en función del volumen de agua utilizado para preparar el baño de curtido. Por ejemplo, a partir de una determinada oferta total de cromo, definida como el porcentaje en peso, de óxido de cromo, que se añade al baño de curtido por unidad de piel a ser curtida; la concentración de este metal será mayor en un baño corto (menor % de agua) que en uno largo. El hecho de que la concentración de cromo aumente con una disminución de la cantidad agua, no implica que se haya aumentando la oferta de cromo; lo que se ha hecho es disminuir el porcentaje de agua.

A mayor concentración de cromo disuelto en el baño, se logra una mayor velocidad de reacción entre el colágeno y el cromo, y una mayor penetración de este metal trivalente en la estructura de la fibra. El efecto inverso ocurre si se disminuye la concentración de cromo en el baño. [15]

### 3.3.2. POTENCIAL HIDRÓGENO (pH).

Más que el valor del pH final de la curtición tiene importancia que el aumento del pH se realice de una forma lenta y uniforme sin saltos bruscos. Por consiguiente, se debe controlar el incremento del pH para de esta forma obtener una fijación homogénea en todo el espesor de la piel, ya que sino se controla puede ocurrir el efecto paralelo de la precipitación del cromo como hidróxido, el cual mancha la piel. Por ello, el pH debe ser incrementado conforme vaya disminuyendo la concentración de cromo en la solución. Esto se consigue con la adición paulatina de un basificante (en este caso óxido de magnesio) a medida que transcurre la operación del curtido. [11]

### 3.3.3. TEMPERATURA.

Inicialmente se trabaja a temperatura ambiente y una vez que el cuero este atravesado con las sales de cromo puede iniciarse la elevación gradual de temperatura del baño de curtición. El aumento de temperatura puede lograrse por acción mecánica empleando baños cortos y fulones rápidos, empleando resistencias de calefacción o introduciendo vapor dentro del fulón. [13]

Cuando los complejos de cromo han atravesado la piel el aumento de la temperatura se considera beneficioso ya que por un lado favorece la velocidad de difusión de las moléculas de cromo y por otro lado aumenta la velocidad de reacción entre el cromo y el colágeno lo que permite obtener un mayor agotamiento de los baños residuales. El incremento de la temperatura (dentro del rango óptimo, tabla 1.2.) aumenta la fijación del cromo en el colágeno. Sin embargo, una elevación de la temperatura por encima de 40 °C puede causar daños a la piel. [13]

#### 3.3.4. TIEMPO.

Un mayor tiempo de proceso (siempre dentro del rango óptimo, tabla 1.2.) permitirá que una mayor cantidad de cromo se fije sobre el colágeno. Es decir, bajo las mismas condiciones operativas, el contenido de cromo en el cuero aumenta con el tiempo de curtido. [11]

#### 3.3.5. ACCIÓN MECÁNICA.

La concentración de cromo, sobre todo en el líquido curtiente que se ubica entre las pieles, disminuye a medida que ocurre la transferencia de cromo a la piel. Conforme transcurre el tiempo, la concentración de cromo en el líquido resulta no ser homogénea, existiendo pieles y partes de ellas que están en contacto con líquidos de distinta concentración de cromo, donde la velocidad de reacción de este con el colágeno también es variable. [11]

Por lo tanto la rotación del fulón es una acción mecánica necesaria para homogenizar la solución de cromo y de los otros reactivos químicos disueltos en el líquido curtiente y para permitir el contacto homogéneo y permanente de dicho líquido con toda la superficie de la piel. Es decir, una agitación programada y suficientemente intensa es indispensable para una penetración uniforme de cromo en la piel, y para no incrementar innecesariamente el tiempo de contacto requerido para completar la reacción de todo el sistema. [11]

En la tabla 1.2., se indica el rango óptimo de los parámetros del curtido al cromo para mejorar su eficiencia.

**Tabla 1.2. Rango óptimo de pH, temperatura y tiempo para el curtido al cromo.**

<b>Parámetro</b>	<b>Rango óptimo</b>	<b>Observaciones</b>
pH final	3,5 – 3,9	Al final del curtido
Temperatura al final del curtido (°C)	30 – 35	Al principio del curtido debe trabajarse a temperatura ambiente y una vez que el cromo ha penetrado en la piel puede iniciarse la elevación gradual de temperatura.
Tiempo (horas)	10 – 12	Depende de la facilidad de penetración del cromo en la piel, pH y temperatura final, tipo de basificante y acción mecánica.

**Fuente:** Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles. (2003). Guía de producción más limpia en curtimbres.

### **3.4. RESIDUOS DEL PROCESO DE CURTIDO AL CROMO.**

Los residuos generados dependen en gran medida de la materia prima que se procesa, de la calidad y especificaciones del producto final, de los procesos elegidos y normativa. El impacto ambiental de las curtiembres se debe a los vertidos líquidos, sólidos y gaseosos y al consumo de materias primas como pieles, productos químicos y agua.

Los efluentes líquidos generados del proceso de ribera, tienen un pH básico (10 a 12), también contienen cantidades altas de materia orgánica (proteínas y grasas suspendidas) e inorgánica (sulfuro de sodio y cloruro de sodio). Cabe recalcar que las aguas de éste proceso; en la curtiembre en estudio, se recirculan por lo tanto no son consideradas en el efluente final.

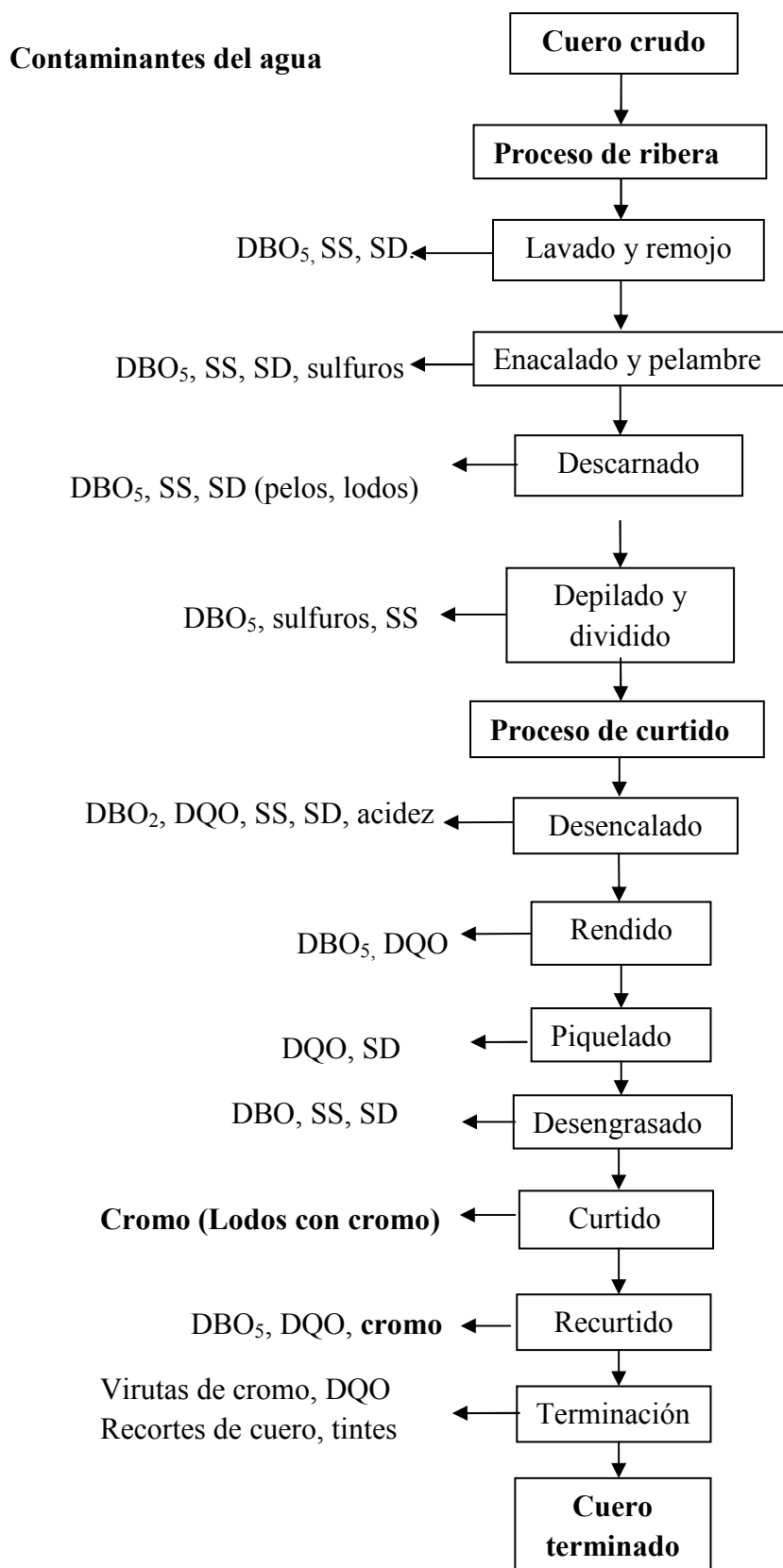
Los efluentes líquidos generados del proceso de curtido tienen un pH ácido (2,8 a 4), contienen cromo que es el elemento contaminante más importante que debe ser eliminado de la descarga, además de sales, agentes curtientes y restos de piel.

Es muy importante mantener separadas las descargas tanto del proceso de ribera y curtido, ya que las aguas provenientes del pelambre contienen sulfuro y son de carácter básico, al ser neutralizados con efluentes ácidos provenientes del proceso de piquelado, dan lugar a emanaciones de sulfuro de hidrógeno, cuya cantidad y peligrosidad dependerá de la concentración de sulfuro y del pH de la mezcla.

Los efluentes de curtiembres descargados sin tratamiento a una red de alcantarillado provocan la acumulación de sólidos en las tuberías. La presencia de sulfuros y sulfatos también acelera el deterioro de materiales de concreto o cemento. La materia orgánica provoca la creación de condiciones anaerobias de biodegradación, debido al elevado consumo de oxígeno disuelto.

Se estima que cerca del 60 % en peso de la piel bruta se elimina como residuo en la industria de curtido. Además, cerca del 15 % del peso total de la piel se descarga en las aguas residuales principalmente en la forma de grasas, pelo degradado y fibras.

A continuación, se presenta un diagrama que resume el proceso de curtido y los contaminantes presentes en cada etapa.



**Figura 1.2. Diagrama del proceso de curtido**

## **4. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.**

### **4.1. GENERALIDADES.**

La técnica instrumental de espectroscopia atómica abarca un amplio campo de aplicación en Química Analítica y se basa en la absorción, emisión o fluorescencia por átomos o iones elementales. [16]

Los espectros atómicos, ultravioleta y visible, se consiguen mediante un adecuado tratamiento térmico con el fin de obtener átomos o iones elementales gaseosos. La emisión, absorción o fluorescencia de la mezcla gaseosa resultante sirve para la determinación cualitativa y cuantitativa de uno o varios de los elementos presentes en la muestra.

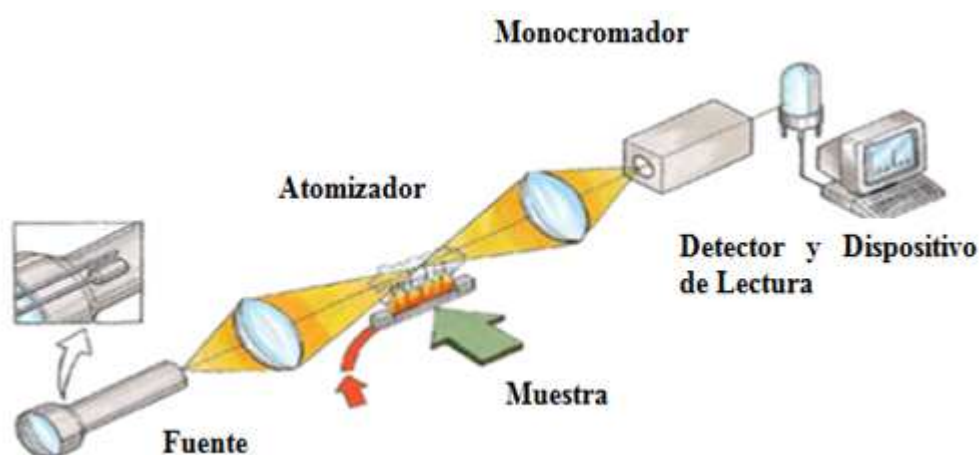
Todo elemento tiene un número de electrones que se relaciona con el núcleo atómico. Estos electrones rodean al átomo en una estructura orbital específica para cada elemento. Debido a su distribución electrónica y niveles energéticos, un átomo, puede sufrir una serie de transiciones electrónicas. Estas transiciones son exclusivas de cada elemento y tienen su propia energía, frecuencia y longitud de onda que son utilizadas para las mediciones en espectrofotometría de absorción atómica. [16]

El proceso por el cual la muestra se convierte en vapor atómico se denomina atomización. La precisión y exactitud de los métodos atómicos dependen en gran medida de esta etapa. [16]

El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito se realiza mediante el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito. La cantidad de luz absorbida, después de pasar a través de la llama, determina la cantidad de analito existente en la muestra.

#### 4.2. COMPONENTES DE UN EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Un equipo de absorción atómica consta de una fuente de radiación, un atomizador, un monocromador, un detector y un sistema de lectura e interpretación de la señal. El esquema general del equipo se muestra a continuación:



**Figura 1.3. Esquema del equipo de absorción atómica.**

##### 4.2.1. FUENTE DE RADIACIÓN.

Los métodos analíticos basados en la absorción atómica son potencialmente específicos, ya que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0,002 a 0,0005 nm) y las energías de transición electrónica son específicas de cada elemento. Es

necesario que la fuente de radiación suministre suficiente energía radiante en la región de longitudes de onda donde se va a medir la absorción; de igual manera, se debe mantener constante la intensidad lumínica durante todo el intervalo de tiempo en el que se realizan las mediciones. [16]

Existen dos tipos de lámparas que normalmente se utilizan como fuente de radiación para éste método: las lámparas de cátodo hueco y las lámparas de descarga de electrones.

La lámpara de cátodo hueco consiste en un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerrados herméticamente en un tubo de vidrio que posee un gas de llenado como neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está constituido por el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien, sirve de soporte para una capa de dicho metal. Cuando se aplica un alto voltaje, a través del ánodo y el cátodo, se ioniza el gas de llenado y estos chocan contra el cátodo produciendo la salida de átomos del metal, los cuales colisionan con los iones del gas de llenado pasando a su estado excitado, y al volver al estado normal emiten radiación característica. [17]

#### 4.2.2. ATOMIZADORES.

Los métodos más habituales son: la atomización con llama y la atomización electrotrémica; sin embargo, en la actualidad existen procedimientos más avanzados de atomización, como el uso de plasma inductivo acoplado (ICP). [18]

En la atomización con llama, una solución de la muestra se dispersa en pequeñas gotitas, las cuales se mezclan con los gases oxidante y combustible (aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno) y son transportados a la llama de un mechero. Aquí se evapora el

disolvente hasta producir un aerosol molecular finamente dividido. Estas partículas resultantes son arrastradas hacia la zona más caliente de la llama, donde se disocian en átomos e iones elementales, produciéndose así el vapor atómico. [18]

#### 4.2.3. MONOCROMADORES.

Los elementos ópticos que conforman un monocromador son la rendija de entrada, que proporciona una imagen óptica estrecha de la fuente de radiación; un colimador, el mismo que produce un haz paralelo de radiación que se separa en la rendija de entrada; un prisma o una red, que dispersa la radiación incidente; un focalizador, que forma de nuevo la imagen de la rendija de entrada y la enfoca en una superficie plana denominada plano focal; y una rendija de salida en el plano focal, que aísla la banda espectral deseada. [19]

La radiación emitida por la fuente y que pasa a través de la muestra, es dispersada en las longitudes de onda que la componen. La línea de interés de la longitud de onda resonante del elemento se dirige al detector para medir la radiación. En la actualidad, en absorción atómica, se usan redes de reflexión como elemento dispersante. A la entrada y salida del monocromador existen lentes y espejos para que el haz de radiación se dirija en una dirección específica. [20]

El haz de luz que llega a la rejilla es reflejado por cada surco y se tienen interferencias constructivas y destructivas, donde ciertas longitudes de onda se refuerzan y otras se anulan. La dispersión depende del número de surcos y del ángulo con el que estos surcos fueron cortados. [20]

#### 4.2.4. DETECTORES.

El detector es el dispositivo encargado de captar la señal óptica proveniente del monocromador y transformarla en una señal electrónica capaz de ser convertida en un valor legible. El más común es el fotomultiplicador, que es un tubo de vacío provisto de placas fotosensibles que recibe los fotones, los convierte en impulsos electrónicos y multiplica hasta obtener la suficiente intensidad eléctrica. Existen características importantes que siempre se deben tomar en cuenta en un detector, tales como la respuesta de longitud de onda, la sensibilidad espectral, la amplificación relativa y el tiempo de respuesta. [21]

El fototubo multiplicador consiste en un cátodo fotoemisor y una cadena interna multiplicadora de electrones formada por dinodos. Donde la radiación incidente, induce la emisión de fotoelectrones del cátodo, estos se enfocan con un campo eléctrico electrostático y se aceleran hacia el primer dinodo, el cual emite varios electrones cuando se somete al impacto de un electrón de alta energía. [21]

#### **4.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO.**

La cuantificación se basa en la Ley de Lambert y Beer, que expresa lo siguiente: cuando un haz de luz de una longitud específica pasa a través de una sustancia, cierta cantidad de radiación es absorbida por la sustancia y otra porción se transmite a través de ésta. La cantidad de energía que es absorbida depende de la concentración de la sustancia y el trayecto óptico que recorre el haz. [16]

Según lo descrito anteriormente, la absorbancia es directamente proporcional a la longitud **b** de la trayectoria a través de la solución y a la concentración **c** de la especie absorbente, por lo tanto: [16]

$$A = abc \quad (1.1)$$

En donde **a** es una constante de proporcionalidad denominada absorptividad. La magnitud de **a** dependerá de las unidades de **b** y **c**. Si **b** esta en centímetros, y **c** en gramos por litro. Entonces, la absorptividad tiene unidades de  $L g^{-1} cm^{-1}$ .

Si **b** esta expresada en centímetros y **c** en moles por litro, la absorptividad se denomina absorptividad molar, se representa con el símbolo  $\epsilon$ , y tiene unidades de  $L mol^{-1} cm^{-1}$ .

$$A = \epsilon bc \quad (1.2)$$

#### 4.3.1. MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN.

Existen varios métodos para llevar a cabo la cuantificación:

##### 4.3.1.1. CURVAS DE CALIBRACIÓN.

Las curvas de calibración se preparan a partir de una serie de soluciones estándares. Estos estándares deben aproximarse a la composición global de las muestras y deben cubrir un intervalo razonable de analito. Posteriormente se mide la absorbancia de éstos, con lo cual se construye una gráfica de absorbancia versus concentración y se determina el rango de trabajo, aplicando la ley de Lambert y Beer, es decir el rango lineal. [16]

#### 4.3.1.2. MÉTODOS DE ADICION DE UN ESTÁNDAR.

Esta técnica consiste en agregar cantidades diferentes, pero conocidas del elemento de interés a volúmenes iguales de solución problema y se miden las absorbancias de las soluciones. Otra técnica diferente consiste en agregar a volúmenes iguales de muestra, cantidades variables de estándar de una misma concentración. Existe aún más variaciones, pero todas ellas están encaminadas a compensar las variaciones debidas a las interferencias físicas y químicas en la solución de la muestra. [16]

#### 4.3.1.3. MÉTODO DE INTERPOLACIÓN.

Con este método, se determina la concentración del componente en la muestra, luego se preparan los estándares con el 10 % más y 10 % menos del analito, según la concentración del componente obtenido previamente, para luego medir la absorbancia. Este método disminuye errores y mejora la exactitud y precisión.

#### 4.4. SENSIBILIDAD.

La sensibilidad se define como la concentración de un elemento en mg/L requerida para producir una señal de 1 % de absorción o 0,0044 unidades de absorbancia. Conocer los valores de sensibilidad permite al operador predecir la absorbancia que será observada para un rango de concentración del elemento de interés. [18]

#### 4.5. LÍMITE DE DETECCIÓN.

Se define como la concentración del elemento que produce una señal analítica igual al triple de la desviación estándar de la señal de fondo o ruido. El termino limite de

detección considera el tamaño de la señal y el ruido para indicar la concentración más baja de un elemento que puede ser medida. Los límites de detección obtenidos en atomización con llama van de  $3 \times 10^{-4}$  a 20 mg/L. [17]

#### **4.6. INTERFERENCIAS.**

La técnica de absorción atómica es muy específica y se tienen pocas interferencias. Las cuales pueden producir errores en la cuantificación; pero, pueden ser corregidas.

##### **4.6.1. INTERFERENCIAS ESPECTRALES.**

Las interferencias espectrales son poco frecuentes, debido a que las líneas de absorción y emisión son muy estrechas. La interferencia ocurre cuando otro átomo distinto al analito absorbe a una longitud de onda con una diferencia de 1 nm. Estas interferencias están estrechamente relacionadas con el poder de resolución del monocromador, y puede ser minimizada por modulación de la amplitud de la fuente de radiación. [16]

##### **4.6.2. INTERFERENCIAS QUÍMICAS.**

Las interferencias químicas son las más comunes y se producen cuando la muestra analizada contiene un compuesto térmicamente estable y que no se descompone con la energía de la llama. Como resultado, la cantidad de átomos disociados en la llama son reducidos. [17]

La mejor manera de eliminar estas interferencias es elevando la temperatura, ya que el grado de disociación de estos compuestos aumenta con la temperatura. Otra forma de eliminar este tipo de interferencia es agregando un agente a la solución, el cual, reaccionará y removerá la interferencia.

#### 4.6.3. INTERFERENCIA POR IONIZACIÓN.

A altas temperaturas de la flama y del horno, los átomos con bajos potenciales de ionización son efectivamente ionizados. Cualquier ionización reduce la población de los átomos libres tanto en el estado basal como en el estado excitado, disminuyendo de esta manera la sensibilidad de la determinación. [17]

Una de las posibles soluciones es la adición de una sal fácilmente ionizable. En las curvas de calibrado este tipo de interferencias es fácilmente detectable por la curva de calibrado. También puede ser eliminada controlando las condiciones de análisis, como la temperatura de llama y flujo de los gases.

#### 4.6.4. INTERFERENCIA FÍSICA O DE MATRIZ.

Se debe a cambios en algunas propiedades físicas de la disolución como la viscosidad, tensión superficial, presión de vapor, temperatura de la disolución. La velocidad de aspiración a través del capilar es muy importante, siendo la misma para los patrones y la muestra. Para evitar este tipo de interferencias hay que tener una composición igual entre las muestras y los patrones, de modo que estos ingresen y se nebulicen de la misma forma. [17]

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

La determinación de cromo (VI) en descargas de aguas residuales de una curtiembre se realiza de acuerdo al Método EPA # 218.5 para Chromium, Dissolved Hexavalent (AA, Furnace Technique); Anexo 2. El cual se basa en la separación de cromo (VI) de la muestra por coprecipitación de cromato de plomo con sulfato de plomo en una solución de ácido acético. Después de la separación, el sobrenadante se retira y el cromo (VI) precipitado se solubiliza en ácido nítrico como cromo (III) y es cuantificado por absorción atómica.

En el presente trabajo se analizan las muestras con la técnica de absorción atómica de llama debido a que las concentraciones de cromo (VI) encontradas, están en el orden de miligramos por litro (ppm), y al ser ésta una técnica ampliamente utilizada para el análisis de metales se garantiza la confiabilidad de los resultados.

#### **1. TOMA DE MUESTRA.**

Las descargas de aguas residuales de la etapa de curtido se realizan una vez por semana. Por esta razón, se tomaron de manera puntual un total de 16 muestras durante un periodo de cuatro meses (mayo a agosto del 2009); siendo este periodo el de mayor producción anual. La toma de muestra se realizó según el manual para muestreo de aguas y sedimentos de la Secretaria de Ambiente. [22]

A continuación se muestra la fotografía de la descarga final del proceso de curtiembre.

En la figura 2.1., se encuentra indicado el punto de toma de muestra. En donde, se puede observar que la coloración del efluente es verde propio del sulfato de cromo en solución.



**Figura 2.1. Descarga final del proceso de curtiembre.**

Las muestras se tomaron en envases plásticos de cuatro litros sin acidificar y fueron preservadas a 4 °C. Posteriormente, en un máximo de 24 horas se realizó la separación del cromo (VI).

## **2. DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE.**

Los materiales, reactivo y equipos para la determinación de cromo hexavalente en la descarga final del proceso de curtiembre se detallan a continuación.

### **2.1 MATERIALES.**

Los materiales, equipos y reactivos utilizados se describen a continuación.

### **2.2. MATERIAL.**

- Balones de aforo de 10, 50, 100 y 200 mL
- Matraz erlenmeyer 125 mL
- Mezclador de vidrio
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 10 y 15 mL
- Pipetas Pasteur
- Pipetómetro
- Piceta
- Probeta de 100 mL
- Tubos para centrifuga
- Vasos de precipitación de 50 y 100 mL

### **2.3. EQUIPOS.**

- Balanza analítica. Precisión 0,0001 g
- Bomba de vacío
- Centrífuga. IEC HN – SII

- Espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer, AAnalyst 300. (Ver Anexo 3).
- pH metro. Orion 410 A

#### 2.4. REACTIVOS.

- Agua desionizada, conductividad 0,055  $\mu\text{S/cm}$
- Aire 99,9 % puro
- Acetileno 99,9 % puro
- Ácido acético glacial y al 10 %, (grado analítico)
- Ácido nítrico concentrado, (grado analítico)
- Nitrato de plomo, (grado analítico). Disolver 33,1 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en 100 mL de agua.
- Nitrato de calcio - tetra hidratado, (grado analítico). Disolver 11,8 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  en 100 mL de agua.
- Peróxido de hidrógeno al 30 %, (grado analítico)
- Sulfato de amonio, (grado analítico). Disolver 2,7 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en 100 mL de agua.
- Dicromato de potasio, (grado analítico). Disolver 2,8285 g en 1000 mL de agua.
- Material de referencia, Standard Reference Material, SRM 3112<sup>a</sup> “Chromium VI” NIST. (Ver Anexo 4)
- Material de referencia, Standard Reference Material, SRM 3112<sup>a</sup> “Chromium Total” NIST. (Ver Anexo 5)
- Estándar de cromo, Chromium Standard Inorganic Ventures 1000  $\pm$  10  $\mu\text{g/mL}$ . 1,4 %  $\text{HNO}_3$  (v/v). Densidad: 1,007 g/mL. (Ver Anexo 6)

### 3. PROCEDIMIENTO.

Una vez que la muestra llega al laboratorio, inmediatamente se empieza con la separación del cromo (VI) para evitar que existan cambios en la naturaleza de la muestra.

#### 3.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

La separación del cromo VI se realiza mediante los siguientes pasos:

- Diluir la muestra debido a la presencia de sulfatos que son una interferencia.
- Transferir una porción de 50 mL de la muestra filtrada a un vaso de precipitación de 100 mL y ajustar el pH a  $3,5 \pm 0,3$  mediante la adición de ácido acético al 10 % gota a gota.
- Pipetear una alícuota de 10 mL de la muestra ajustada a pH 3,5 en un tubo de centrífuga.
- Agregar 3 mL de la solución de nitrato de plomo. Posteriormente, proceder a tapar el tubo, mezclar y dejar reposar durante 3 min.
- Después de la formación de cromato de plomo, agregar 1 mL de ácido acético glacial para mantener al Cr (III) en solución. Tapar y mezclar.
- Agregar 100 mL de sulfato de amonio para asegurar la adecuada coprecipitación del sulfato de plomo. Tapar y mezclar.

- Centrifugar y lentamente aumentar la velocidad a 2000 rpm durante un período de 5 min. Luego mantener la centrifugación a 2000 rpm durante 10 min.
- Retirar el tubo de centrifuga y eliminar el sobrenadante utilizando una pipeta Pasteur conectada a una bomba de vacío.
- Al precipitado añadir 2 mL de ácido nítrico concentrado, 2 mL de peróxido de hidrógeno al 30 % y 1 mL de nitrato de calcio en solución. Proceder a tapar el tubo y mezclar para disgregar el precipitado y solubilizar el cromato de plomo.
- Trasvasar a un balón volumétrico de 10 mL y aforar; la muestra está lista para ser analizada por espectrofotometría de absorción atómica.
- Tratar el material de referencia certificado, fortificaciones y a las soluciones estándares de dicromato de potasio de igual forma que las muestras.

### 3.2. DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA.

La determinación espectrofotométrica se realiza mediante los siguientes pasos:

- Encender el equipo y seleccionar el método de cromo.
- Encender la lámpara de cromo y verificar que el ancho de banda espectral óptimo (Slit), longitud de onda y flujo de gases estén seleccionados adecuadamente.
- Encender la flama. Permitir que el sistema alcance el equilibrio de temperatura.

- Aspirar un blanco (matriz libre de analitos a la cual se le agregan todos los reactivos en las mismas cantidades empleadas en el procesamiento de la muestra) y llevar a cero la lectura.

### 3.3. CURVA DE CALIBRACIÓN.

Construir la curva de calibración con las siguientes concentraciones: 0,2, 0,4, 1, 2 y 3 mg/L. Los estándares de cromo se prepararán a partir de solución de 1000 mg/L Inorganic Ventures aplicando la siguiente fórmula:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (2.1)$$

En la tabla 2.1., se muestran la concentración de los estándares para la curva de calibración de cromo (III).

**Tabla 2.1. Concentración de los estándares para la curva de calibración de cromo (III).**

<b>C<sub>1</sub> (mg/L)</b>	<b>V<sub>1</sub> (mL)</b>	<b>C<sub>2</sub> (mg/L)</b>	<b>V<sub>2</sub> (mL)</b>
1000	5	100	50
100	5	10	50
10	5	<b>1</b>	50
10	10	<b>2</b>	50
10	15	<b>3</b>	50
10	2	<b>0,4</b>	50
10	1	<b>0,2</b>	50

- Una vez obtenida la curva de calibración se procede con la lectura de muestras, material de referencia y fortificaciones. Las lecturas de las muestras se realizan en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad. La reproducibilidad consiste en la realización del ensayo por diferente analista, mientras que la repetibilidad consiste en realizar el ensayo por triplicado por el mismo analista para lo cual se aceptó un error máximo del 10 % entre los tres datos obtenidos.
- Realizar la lectura de fortificaciones a diferentes concentraciones utilizando como solución estándar dicromato de potasio como se establece en el método EPA 218.5 (Ver Anexo 2).
- El software del equipo provee la concentración en miligramos por litro. Por lo tanto para expresar el resultado final se debe considerar el factor de dilución.

Para calcular el error entre dos datos obtenidos se utiliza la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Error} = \frac{\text{Media aritmética o Valor Real} - \text{Valor experimental}}{\text{Media aritmética}} \times 100 \quad (2.2)$$

El porcentaje de recuperación se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Valor experimental}}{\text{Valor teórico}} \times 100 \quad (2.3)$$

### **3.4. CONDICIONES INSTRUMENTALES DEL EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.**

En la tabla 2.2., Se muestran las condiciones instrumentales que se utilizaron

**Tabla 2.2. Condiciones instrumentales del equipo de absorción atómica.**

<b>Longitud de onda <math>\lambda</math> (nm)</b>	357,9
<b>Energía de la lámpara (mA)</b>	75
<b>Slit (nm)</b>	0,7
<b>Comburente / Combustible</b>	Aire/Acetileno

### **4. CARACTERIZACIÓN DE OTROS PARAMETROS.**

La caracterización se la realizó con el afán de obtener suficiente información que determine el grado de contaminación, y de esta manera efectuar medidas para un adecuado tratamiento de la descarga; en el presente trabajo se determina los siguientes parámetros: potencial hidrógeno, cromo total, demanda química de oxígeno, sólidos totales, suspendidos, sedimentables y disueltos.

#### **4.1. DETERMINACIÓN DE CROMO TOTAL POR EL MÉTODO DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA.**

El método para la determinación de cromo por espectrofotometría de absorción atómica se realiza de la siguiente manera:

#### 4.1.1. MATERIALES.

Los materiales, equipos y reactivos utilizados se describen a continuación:

##### 4.1.1.1. MATERIAL.

- Balones de aforo de 50 mL
- Matraz erlenmeyer de 125 mL
- Pipeta graduada de 5 mL
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 10 y 15 mL
- Vidrio reloj
- Piceta

##### 4.1.1.2. EQUIPOS.

- Espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer, AAnalyst 300.
- Plancha de calentamiento.

##### 4.1.1.3. REACTIVOS.

- Agua desionizada, conductividad 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Patrón de cromo de concentración 1000 mg/L
- Acido nítrico concentrado (grado analítico).

#### 4.1.2. PROCEDIMIENTO.

##### 4.1.2.1. DIGESTIÓN DE MUESTRAS.

- Transferir 50 mL de muestra homogénea a un erlenmeyer de 125 mL y adicionar 2,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado.
- Añadir de tres a cuatro núcleos de ebullición y cubrir con un vidrio de reloj para minimizar la contaminación
- Digestar cuidadosamente en la plancha de calentamiento.
- Evaporar hasta alcanzar de 10 a 15 mL aproximadamente. La muestra debe tener una ligera coloración amarilla y transparente.
- Evitar que la muestra alcance ebullición y se seque durante la digestión. Una vez terminada la digestión, lavar las paredes del vaso con agua destilada y filtrar si es necesario.
- Transferir el filtrado a un balón aforado de 50 mL y enjuagar el vaso de precipitación con dos porciones de 5 mL de agua destilada y agregar al balón, aforar con agua destilada.

#### 4.1.2.2. CURVA DE CALIBRACIÓN Y ANÁLISIS DE MUESTRAS.

- Construir la curva de calibración con las siguientes concentraciones: 0,2, 0,4, 1, 2 y 3 mg/L. Los estándares de metales se prepararon a partir de solución de 1000 mg/L Inorganic Ventures aplicando la siguiente fórmula:  $C_1V_1 = C_2V_2$ .
- Encender la lámpara de cromo hasta obtener la máxima energía y esperar de 10 a 20 min para que se estabilice el equipo.

- Verificar que el ancho de banda espectral óptimo (slit) y la longitud de onda estén seleccionados adecuadamente.
- Ajustar las condiciones de la flama aire - acetileno siguiendo las recomendaciones del fabricante del instrumento. Encender la flama. Permitir que el sistema alcance el equilibrio de temperatura.
- Aspirar un blanco (matriz libre de analitos a la cual se le agregan todos los reactivos en las mismas cantidades empleadas en el procesamiento de la muestra) y llevar a cero la lectura.
- Aspirar las soluciones de los estándares de calibración preparados empezando por el de menor concentración. Determinar el factor de correlación de la curva de calibración el cual debe ser mayor de 0,995.
- Efectuar la lectura de las muestras y registrar la absorbancia y concentración.

#### 4.1.3. TRATAMIENTO DE RESULTADOS.

Cálculos:

$$\text{Concentración del metal, mg/L} = \frac{A * B}{C} \quad (2.4)$$

A= Concentración del metal en la solución digestada, dato que proporciona el equipo.

B= Volumen final de la solución digestada, mL.

V=Volumen de muestra digestada.

Los datos son aceptados siempre y cuando estos se encuentren dentro de la curva de calibración caso contrario se deberá diluir la muestra.

## **4.2. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).**

El método de la DQO determina la cantidad de oxígeno requerida para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua bajo condiciones específicas (agente oxidante, temperatura y tiempo). Para calcular la cantidad de DQO se calienta la muestra durante dos horas con un oxidante fuerte, en este caso el dicromato de potasio. Los compuestos orgánicos oxidables reducen el ion dicromato ( $\text{Cr}^{+6}$ ) en ion cromo ( $\text{Cr}^{+3}$ ) se da un cambio de color debido a este proceso de naranja a verde. Los viales de DQO contienen también sales de plata y de mercurio. La plata es un catalizador y la sal de mercurio se utiliza para interceptar la interferencia del ión cloruro.

### 4.2.1. MATERIALES.

Los materiales, equipos y reactivos utilizados se describen a continuación:

#### 4.2.1.1. MATERIAL.

- Vaso de precipitación de 100 mL
- Tirillas indicadoras de cloruros.
- Pipetas volumétricas de 2 mL

#### 4.2.1.2. EQUIPOS.

- Termoreactor, temperatura  $148 \pm 1$  °C.
- Espectrofotómetro UV-VIS HACH/DR 2010

#### 4.2.1.3. REACTIVOS.

- Agua desionizada, conductividad 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- Viales con solución de digestión para DQO rango 0 a 1500 mg/L.

#### 4.2.2. PROCEDIMIENTO.

- Homogeneizar y añadir 100 mL la muestra a un vaso de precipitación.
- Medir la concentración de cloruros en la muestra con tirillas indicadoras, si la concentración sobrepasa los 2000 mg/L se tomara las siguientes acciones:
  - a. Diluir la muestra hasta conseguir una concentración máxima de cloruros de 1000 mg/L.
  - b. Si los valores de DQO de la muestra son muy bajos y no se puede diluir, añadir 0,5 g de sulfato mercurico a cada tubo antes de añadir la muestra.
- Precalentar el termoreactor de DQO a 148 °C.
- Tomar cuidadosamente 2 mL de muestra previamente homogenizada con una pipeta volumétrica y añadir la muestra al vial.
- Cerrar inmediatamente el vial para evitar que se escapen los vapores. Suavemente invertir el vial varias veces, sujetándolo por la tapa, para mezclar la solución y la muestra.
- Preparar un blanco repitiendo las fases anteriores, sustituyendo la muestra por 2 mL de agua desionizada.

- Colocar los viales en el termoreactor previamente calentado a 148 °C y reflujar durante dos horas.
- Retirar los viales del termoreactor e invertir varias veces mientras están calientes.
- Dejar que los viales se enfríen a temperatura ambiente, permitiendo que cualquier precipitado sedimente.
- Encender el espectrofotómetro UV-VIS, seleccionar el método para DQO. Encerar y leer las muestras

#### **4.3. DETERMINACIÓN DE POTENCIAL HIDRÓGENO (pH)**

El método se fundamenta en la existencia de una diferencia de potencial entre las dos caras de una membrana de vidrio, expuestas a disoluciones acuosas que difieren en su valor de pH. En primera aproximación, a temperatura constante, la magnitud de esta diferencia de potencial es directamente proporcional a la diferencia de pH entre dichas disoluciones.

##### 4.3.1. MATERIALES.

Los materiales, equipos y reactivos utilizados se describen a continuación:

##### 4.3.1.1. MATERIAL.

- Vaso de precipitación de 100 mL
- Pipetas volumétricas de 2 mL
- Piceta

#### 4.3.1.2. EQUIPOS.

- Potenciómetro

#### 4.3.1.3. REACTIVOS.

- Agua desionizada, conductividad 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- Soluciones Buffer de pH 4 grado reactivo.
- Soluciones Buffer de pH 7 grado reactivo.

#### 4.3.2. PROCEDIMIENTO.

- El dispositivo de determinación del pH debe estar calibrado. La calibración consiste en efectuar los ajustes apropiados del medidor de pH para que las lecturas proporcionadas por dicho equipo, sean las mismas que los valores de pH asignados a los patrones operacionales utilizados.
- Enjuagar cuidadosamente los electrodos con agua desionizada.
- Transferir un volumen apropiado de la muestra previamente homogeneizada a un vaso de precipitación 100 mL.
- Sumergir los electrodos en el vaso de precipitación que contiene la muestra.
- Esperar que la lectura de pH se estabilice (variación de lectura menor a 0,02 unidades de pH). Y registrar la lectura del pH con dos cifras decimales así como la temperatura de la muestra.

#### **4.4. DETERMINACION DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES.**

El principio de este método se basa en la medición cuantitativa de los sólidos suspendidos no filtrables, mediante la evaporación y calcinación de la muestra filtrada, a temperaturas específicas, en donde los residuos son pesados y sirven de base para el cálculo del contenido de estos.

##### 4.4.1. MATERIALES.

Los materiales, equipos y reactivos utilizados se describen a continuación:

###### 4.4.1.1. MATERIAL.

- Vaso de precipitación de 250 mL
- Filtro de fibra de vidrio de tamaño adecuado al equipo de filtración utilizado con una porosidad de 2  $\mu\text{m}$ .
- Pinzas
- Luna de reloj
- Pipetas graduada de 50 mL
- Piceta

###### 4.4.1.2. EQUIPOS.

- Bomba de vacío
- Estufa eléctrica
- Balanza analítica
- Equipo de filtración al vacío
- Desecador
- Matraz Kitasato de 1 a 2 L de capacidad

- Agitador magnético y barra

#### 4.4.1.3. REACTIVOS.

- Agua desionizada, conductividad 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### 4.4.2. PROCEDIMIENTO.

- Introducir el filtro de fibra de vidrio en el equipo de filtración con la cara rugosa hacia arriba, mojar el filtro con agua desionizada para asegurar que se adhiera al fondo del equipo y aplicar el vacío.
- Lavar tres veces consecutivas con 20 mL de agua desionizada.
- Retirar el filtro del equipo de filtración y transferir a una luna de reloj.
- Colocar en la estufa a 105 °C por treinta minutos.
- Sacar los filtros y enfriar a temperatura ambiente dentro de un desecador durante treinta minutos y pesarlos.
- Sacar las muestras del sistema de refrigeración y permitir que alcancen la temperatura ambiente.
- Agitar y colocar aproximadamente 200 mL de muestra en un vaso de precipitación de 250 mL, colocar una barra magnética y agitar a velocidad media.
- Pipetear 100 mL de muestra, evitando tomar la muestra en el centro del remolino.

- Filtrar la muestra a través del equipo de filtración preparado anteriormente aplicando vacío. Lavar el filtro tres veces con 10 mL de agua y dejar que drene totalmente en cada lavado.
- Suspender el vacío y secar el filtro en la estufa a una temperatura de 103 a 105 °C durante 30 minutos. Sacar el filtro, dejar enfriar en un desecador a temperatura ambiente durante 30 minutos y pesar.

#### 4.4.3. TRATAMIENTO DE RESULTADOS.

Calcular el contenido de sólidos suspendidos totales de las muestras como sigue:

$$\text{Sólidos suspendidos, mg/L} = \frac{(W_2 - W_1) \times 1000}{V} \quad (2.5)$$

$W_1$  = es el peso del filtro, en mg.

$W_2$  = es el peso del filtro mas residuo seco, en mg.

$V$  = es el volumen de muestra, en mL.

#### 4.5. DETERMINACION DE SÓLIDOS TOTALES

Una muestra bien homogenizada evaporar y secar en una cápsula hasta peso constante en un horno a 103 a 105 °C. El incremento de peso sobre la cápsula vacía representa el sólido total.

##### 4.5.1. MATERIALES.

Los materiales, equipos y reactivos utilizados se describen a continuación:

#### 4.5.1.1. MATERIAL.

- Agitador magnético y barra
- Cápsulas de porcelana capacidad 100 mL
- Probeta de 25 y 50 mL
- Piceta

#### 4.5.1.2. EQUIPOS.

- Estufa eléctrica, para operar de 103 a 105 °C
- Balanza analítica
- Desecador

#### 4.5.1.3. REACTIVOS.

- Agua desionizada, conductividad 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### 4.5.2. PROCEDIMIENTO.

- Numerar y colocar la cápsula en la estufa que se encuentra a 103 a 105 °C durante una hora. Posteriormente, almacenar en el desecador y pesar.
- Agitar la muestra, extraer una alícuota de 25 mL y colocar en la cápsula. Evaporar hasta sequedad.
- Secar la cápsula evaporada por lo menos una hora en la estufa a 103 a 105 °C, enfriar en el desecador hasta balance de temperatura y pesar.

#### 4.5.3. TRATAMIENTO DE RESULTADOS.

Calcular el contenido de sólidos totales de las muestras como sigue:

$$\text{Sólidos totales, mg/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{V} \quad (2.6)$$

A= peso de cápsula más residuo seco en mg.

B= peso de cápsula en mg.

V=Volumen de muestra en mL.

#### 4.6. DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS DISUELTOS TOTALES 180 °C.

Mezclar y filtrar la muestra a través de un filtro de fibra de vidrio; evaporar el filtrado y secar en una cápsula de porcelana hasta peso constante a  $180 \pm 2$  °C. El incremento en el peso de la cápsula representa los sólidos disueltos totales. Este procedimiento puede ser utilizado a otras temperaturas.

##### 4.6.1. MATERIALES.

Los materiales, equipos y reactivos utilizados se describen a continuación:

##### 4.6.1.1. MATERIAL.

- Agitador magnético y barra
- Cápsulas de porcelana capacidad 100 mL
- Filtro de fibra de vidrio
- Probeta de 25 y 50 mL

- Piceta

#### 4.6.1.2. EQUIPOS.

- Estufa eléctrica, para operar de 103 a 105 °C
- Balanza analítica
- Equipo de filtración al vacío
- Desecador

#### 4.6.1.3. REACTIVOS.

- Agua desionizada, conductividad 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### 4.6.2. PROCEDIMIENTO.

- Colocar el filtro de fibra de vidrio en el equipo de filtración y lavar tres veces con 20 mL de agua destilada.
- Continuar la succión para remover todas las trazas de agua. Descartar el agua de lavado.
- Calentar la cápsula a  $180 \pm 2$  °C durante una hora. Posteriormente, colocar en el desecador hasta que la necesite y pesar inmediatamente antes de utilizarla.
- Agitar la muestra en el agitador magnético, extraer una alícuota de 25 mL de y filtrar.
- Lavar tres veces sucesivas con 10 mL de agua destilada y continuar la succión durante tres minutos después de que se ha completado la filtración.

- Transferir el total filtrado (con el agua de lavado) a la cápsula y evaporar.
- Luego de la evaporación mantener las cápsulas por lo menos 1 hora a  $180 \pm 2$  °C, enfriar en el desecador.
- Repetir el ciclo de secado, enfriado, desecado y pesado hasta obtener un peso constante o hasta que el cambio de peso sea menor que el 4 % ó 0,5 mg al anterior.

#### 4.6.3. TRATAMIENTO DE RESULTADOS.

Calcular el contenido de sólidos disueltos totales de las muestras como sigue:

$$\text{Sólidos disueltos totales, mg/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{V} \quad (2.7)$$

A= peso de filtro en mg mas residuo seco en mg.

B= peso de filtro en mg.

V=Volumen de muestra en mL.

#### 4.7. DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS SEDIMENTABLES.

El análisis de sólidos sedimentables presentes en una muestra de agua indica la cantidad de sólidos que pueden sedimentarse a partir de un volumen dado de muestra en un tiempo determinado.

##### 4.7.1. MATERIALES.

Los materiales, equipos y reactivos utilizados se describen a continuación:

#### 4.7.1.1. MATERIAL.

- Cono de Imhoff de 1L, graduado en mL.
- Soporte para el cono.
- Varilla

#### 4.7.2. PROCEDIMIENTO.

- Homogeneizar la muestra e inmediatamente llenar el cono de Imhoff hasta la marca de 1 L
- Dejar que la muestra sedimente durante 45 minutos. En este tiempo, remover suavemente las paredes del cono con una varilla para facilitar la sedimentación de los sólidos adheridos a las paredes del mismo.
- Mantener en reposo 15 minutos y registrar el volumen de sólidos sedimentados en el cono en mL/L.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

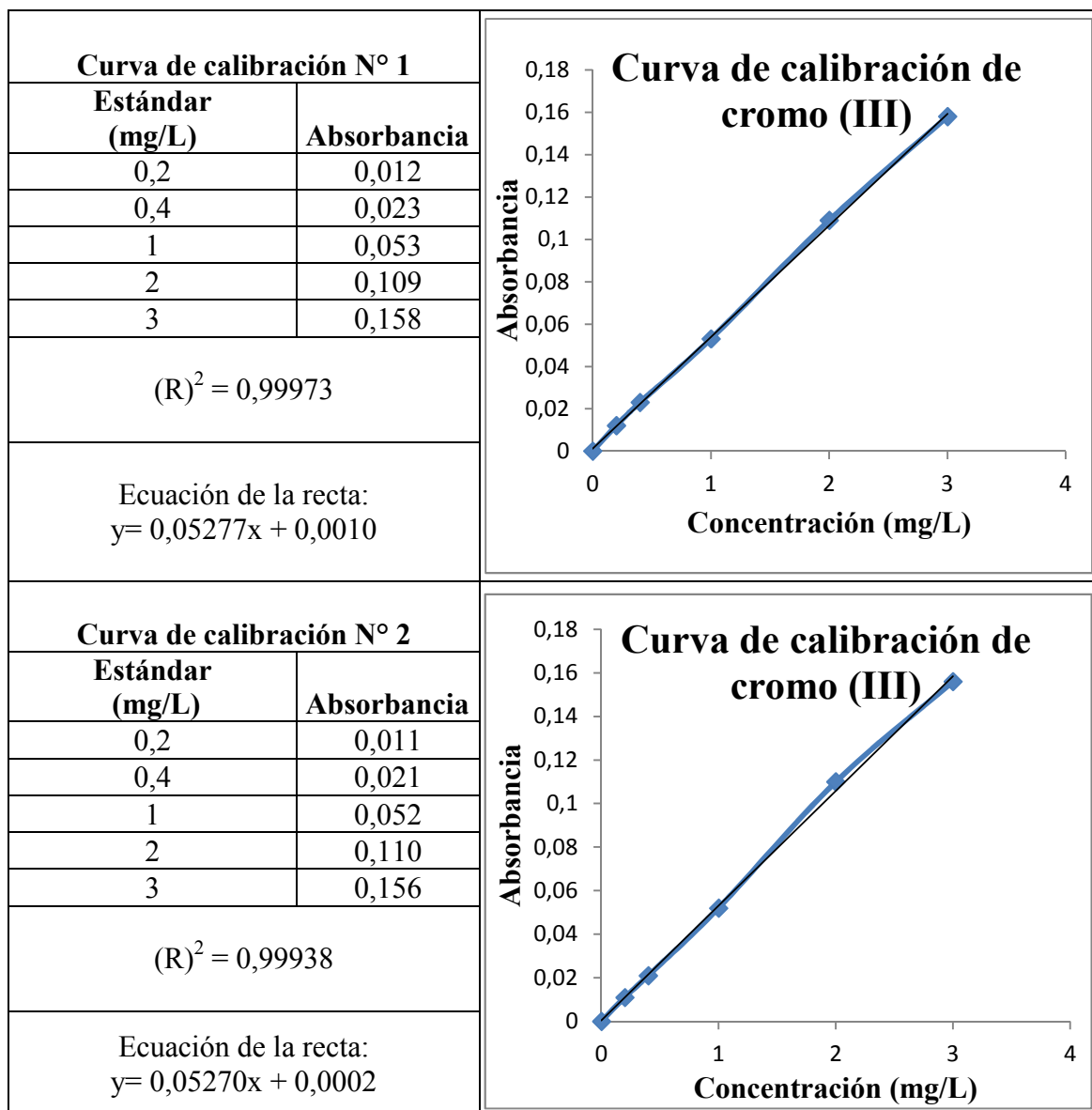
Este estudio se realizó en el sector Izamba – Ambato, Provincia de Tungurahua en colaboración con una de las principales curtiembres del sector, ya que con el desarrollo de esta investigación se pretende implementar un sistema de producción más limpio.

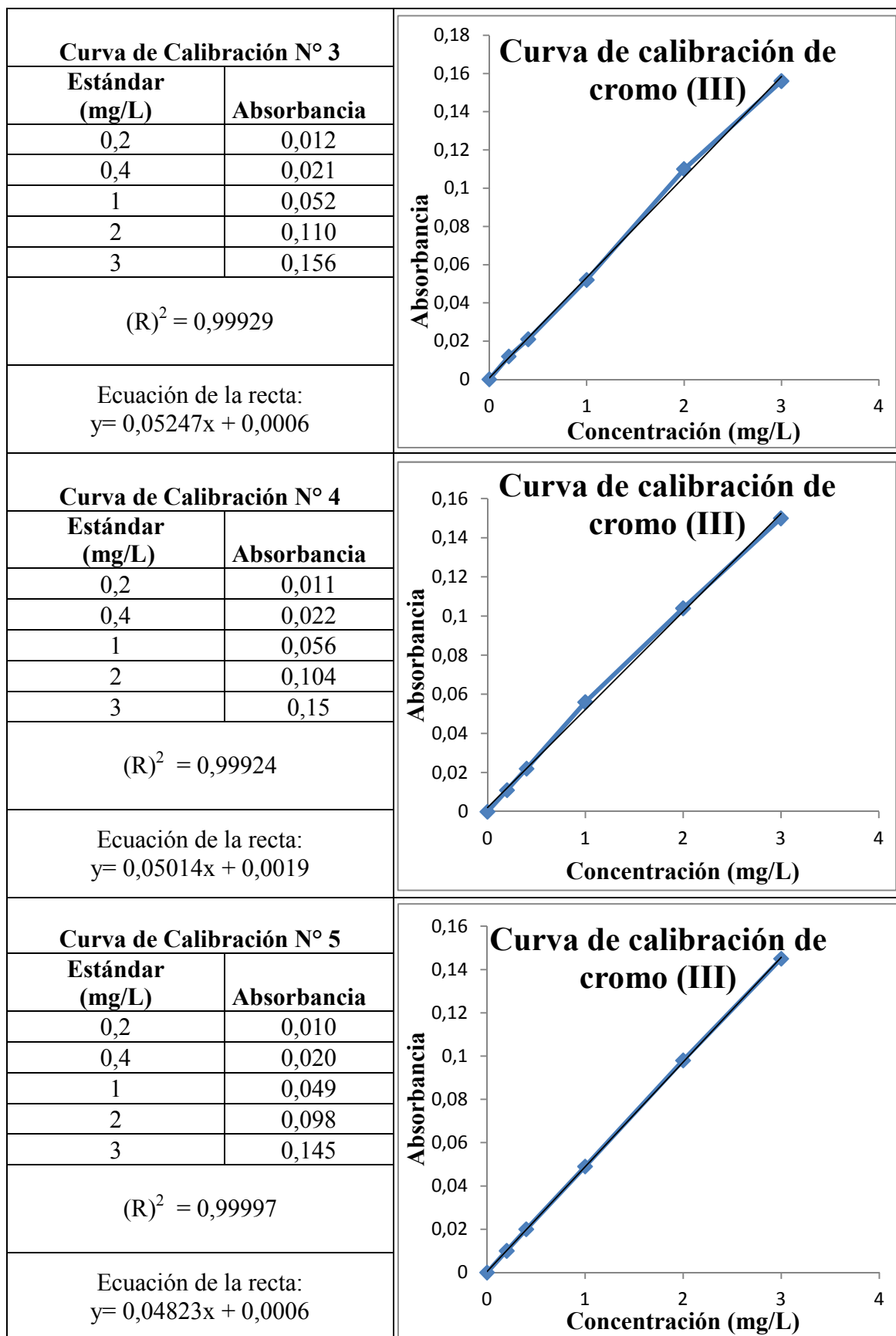
Inicialmente se propuso la utilización del horno de grafito como sistema de atomización; pero, mediante análisis previos se determinó que el cambio a la técnica con llama no afecta el porcentaje de recuperación del método. Sin embargo, se consideraron ciertas modificaciones en las cantidades de los reactivos utilizados debido a las concentraciones de cromo VI presente en las muestras.

Según el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundario (TULAS) en su libro VI. Anexo I correspondiente a la Norma de calidad ambiental y de descargas de efluentes recurso agua en la tabla # 11, establece que el límite máximo permisible es de 0,5 mg/L para cromo (VI).

Los desechos de curtiembre contienen una variedad de constituyentes en cantidades significativas, de acuerdo a la materia prima, proceso y producto final. Por lo que las concentraciones de los contaminantes presentes dependen en gran medida de la eficiencia del proceso.

La determinación de cromo (VI) se realiza empleando las siguientes curvas de calibración:





**Figura 3.1. Curvas de calibración de cromo.**

Las curvas de calibración tienen un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) = 0,999; con lo cual se puede confirmar que se está trabajando con rango lineal y en óptimas condiciones.

Para asegurar que las curvas de calibración y los resultados son confiables, se realizaron lecturas de material de referencia certificado “Chromium Total” NIST como una medida de control de calidad como se muestra en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Resultados del análisis de material de referencia certificado de cromo (III).**

<b>Material de referencia certificado de cromo (III)</b>					
<b>Curva</b>	<b>Valor Certificado (mg/L)</b>	<b>Límites de aceptación (mg/L)</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Error (%)</b>	<b>Observaciones</b>
<b>1</b>	0,253	0,219 - 0,287	0,271	7,0	Cumple
<b>2</b>			0,254	0,4	Cumple
<b>3</b>			0,260	2,7	Cumple
<b>4</b>			0,250	1,1	Cumple
<b>5</b>			0,254	0,4	Cumple

Después de haber realizado el análisis de material de referencia certificado para cada una de las curvas de calibración, se observa que los datos obtenidos están dentro del rango de aceptación establecidos en la certificación que es de 0,219 a 0,287 mg/L.

Con las curvas de calibración, la lectura del material de referencia se confirma la estabilidad de equipo y que los resultados son confiables.

Los límites de detección y de cuantificación, se determinaron a través del cálculo de la desviación estándar de 10 lecturas de los blancos. El límite de detección corresponde a 3 veces la desviación estándar antes calculada; mientras que el límite de cuantificación corresponde a 10 veces dicha desviación.

En la tabla 3.2., se encuentran los valores del límite de detección y de cuantificación.

**Tabla 3.2. Límite de detección y límite de cuantificación.**

<b>Límite de detección y cuantificación</b>	
<b>Blanco</b>	<b>Lectura (mg/L)</b>
1	0,011
2	0,015
3	0,011
4	0,015
5	0,015
6	0,015
7	0,011
8	0,011
9	0,011
10	0,007
<b>Desviación estándar</b>	0,0085
<b>Límite de detección</b>	0,025
<b>Límite de cuantificación</b>	0,085

Por lo tanto, el límite de detección corresponde a 0,025 mg/L y el límite de cuantificación es de 0,085 mg/L.

Para determinar que el método es aplicable para aguas residuales del proceso de curtiembre se realizó la adición de estándares de concentración conocida en las muestras de estudio (fortificaciones) obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 3.3.

En la tabla 3.3., se puede observar que el porcentaje de recuperación es mayor al 89 %, lo cual confirma la validez del método.

**Tabla 3.3. Resultado del análisis de fortificaciones en las muestras.**

<b>Fortificaciones</b>		
<b>Código</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Recuperación (%)</b>
<b>Muestra</b>	194,2	
<b>M*+ Cr (Fortificada 50 mg/L)</b>	240,4	92,4
<b>M*+ Cr (Fortificada 100 mg/L)</b>	283,4	89
<b>M*+ Cr (Fortificada 200 mg/L)</b>	371,8	88,8

**M\* → Muestra**

Los resultados obtenidos de la lectura del material de referencia certificado “Chromium VI” NIST y de la solución de dicromato de potasio como se establece en el Método EPA # 218.5 para Chromium, Dissolved Hexavalent (AA, Furnace Technique), se presentan en la tabla 3.4.

En la tabla 3.4., se observa las concentraciones de cromo (VI) en el material de referencia certificado, se tiene un porcentaje de recuperación del 93 % y los valores obtenidos están dentro de los límites de aceptación establecidos en la certificación que es de 0,360 a 0,522 mg/L.

**Tabla 3.4. Resultado del análisis de material de referencia certificado de cromo (VI).**

<b>Material de referencia certificado</b>					
<b>Código</b>	<b>Valor Certificado (mg/L)</b>	<b>Límites de aceptación (mg/L)</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Error (%)</b>	<b>Recuperación (%)</b>
<b>MRC</b>	0,441	0,360 a 0,522	0,410	7,0	93
			0,406	7,9	92
			0,407	7,7	92

En la tabla 3.5., se puede observar que los porcentajes de recuperación que se obtienen de las soluciones estándar de dicromato de potasio del 94,3 %, confirman que el método es apto para cuantificar cromo (VI) en el orden de miligramos por litro (mg/L), ya que los datos se encuentran dentro de los porcentajes de aceptación del método que es de 85 a 115 %.

**Tabla 3.5. Resultados del análisis de las soluciones estándares de dicromato de potasio.**

<b>Solución estándar de dicromato de potasio</b>				
<b>Código</b>	<b>Valor Teórico (mg/L)</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Error (%)</b>	<b>Recuperación (%)</b>
<b>Solución 1</b>	50	47	6,0	94
<b>Solución 2</b>	100	93,2	6,8	93
<b>Solución 3</b>	200	192,4	3,8	96

Los análisis en la determinación de cromo (VI) en las 16 muestras de la descarga final del proceso de curtido, se realizaron por triplicado y el promedio de dichas lecturas se encuentran tabuladas a continuación. La tabla completa se muestra en el Anexo 7.

Como se puede observar en la tabla 3.6., las muestras tienen cromo (VI) en concentraciones que van desde 52,3 hasta 392,9 mg/L; El valor promedio del cromo (VI) es de 160 mg/L lo que indica que se encuentra sobre la norma establecida que es 0,5 mg/L.

**Tabla 3.6. Resultados de la determinación de cromo (VI) en la descarga final de aguas residuales del proceso de curtiembre.**

<b>Muestra</b>	<b>Fecha</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>
<b>1</b>	8/05/09	52,3
<b>2</b>	15/05/09	64,9
<b>3</b>	22/05/09	57,9
<b>4</b>	29/05/09	135,2
<b>5</b>	5/06/09	128,9
<b>6</b>	12/06/09	94,2
<b>7</b>	19/06/09	216,7
<b>8</b>	26/06/09	210,1
<b>9</b>	4/07/09	215,3
<b>10</b>	10/07/09	191,5
<b>11</b>	18/07/09	110,3
<b>12</b>	24/07/09	111,5
<b>13</b>	31/07/09	97,9
<b>14</b>	07/08/09	392,9
<b>15</b>	14/08/09	243,3
<b>16</b>	21/08/09	242,5

En el gráfico 3.1., se puede observar que la concentración de cromo (VI) tiene un comportamiento irregular ya que las condiciones que se requieren para la oxidación de los compuestos de cromo (III) a (VI) deben ser las adecuadas. Por lo tanto, al tener un proceso de curtido que depende de varios factores enfocado en el producto final que se desea obtener los resultados no tienen una tendencia estable.



**Gráfico 3.1. Cromo hexavalente.**

La transformación de cromo (III) a (VI) prácticamente no ocurre en forma natural; pero no existe garantía alguna de que el cromo (III) permanezca en ese estado químico. Por ejemplo, la práctica de depositar residuos de cromo (III), junto con otros desechos procedentes de la misma industria o cloacales con contenidos de óxido de manganeso ( $MnO_2$ ) u óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ) pueden oxidar el cromo (III) en cromo (VI). [23]

La caracterización de ciertos parámetros en la descarga final del proceso de curtiembre son importantes ya que cuando las aguas residuales de las curtiembres se depositan directamente a un cuerpo de agua, ocasionan efectos negativos en la vida acuática por la disminución del oxígeno disuelto, y en los usos posteriores, pues deteriora la calidad del recurso impidiendo su utilización directa para el consumo doméstico, fines agrícolas o pecuarios, entre otros.

Por lo tanto, es muy importante conocer los valores de estos parámetros ya que de esta manera se determina el grado de contaminación del efluente. Así como también, se

puede realizar la evaluación de proceso para implementar un sistema de producción más limpio. A continuación se presentan tablas y gráficos de los resultados de los diferentes parámetros analizados.

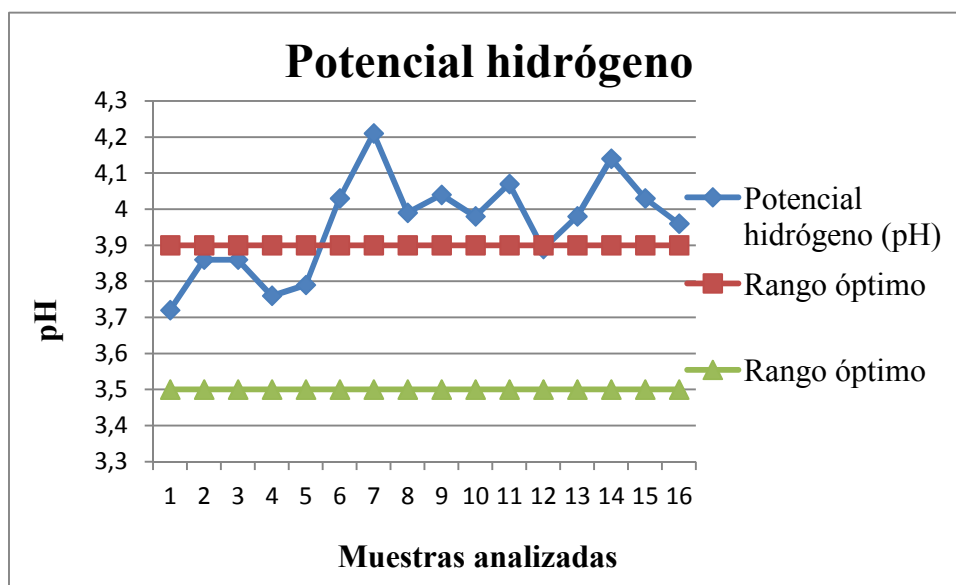
En la tabla 3.7., se muestran los resultados de los valores del potencial hidrógeno donde se obtienen valores que van desde 3,72 hasta 4,21, lo que indica que la descarga tiene un pH ácido. El cromo (III) se encuentra soluble ya que a partir de valores de pH mayores que 5 empiezan a precipitar los hidróxidos insolubles; mientras que el cromo (VI) se encuentra en solución.

**Tabla 3.7. Resultados de la determinación del potencial hidrógeno (pH) en las descargas de aguas residuales del proceso de curtiembre.**

<b>Muestra</b>	<b>pH</b>
<b>1</b>	3,72
<b>2</b>	3,86
<b>3</b>	3,86
<b>4</b>	3,76
<b>5</b>	3,79
<b>6</b>	4,03
<b>7</b>	4,21
<b>8</b>	3,99
<b>9</b>	4,04
<b>10</b>	3,98
<b>11</b>	4,07
<b>12</b>	3,89
<b>13</b>	3,98
<b>14</b>	4,14
<b>15</b>	4,03
<b>16</b>	3,96

En el gráfico 3.2., se puede observar que los datos obtenidos a partir de la muestra # 6 están fuera del rango óptimo de los parámetros de curtido al cromo; los factores que más influyen en el potencial hidrógeno son la temperatura, el tiempo de curtido y la cantidad de basificante utilizado. El valor promedio del pH es de 3,96 lo cual indica que se encuentra fuera de los límites permitidos por la normativa (TULAS) que es de 5 a 9.

Las variaciones de pH afectan considerablemente la vida acuática de las corrientes receptoras, y limita su utilización para los diferentes usos potenciales del recurso.



**Gráfico 3.2. Potencial hidrógeno.**

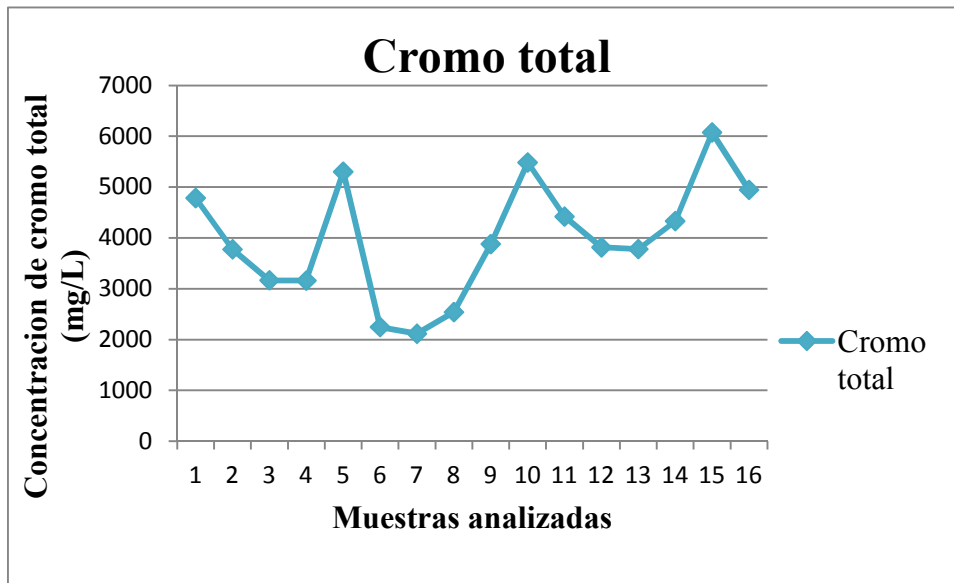
En la tabla 3.8., se muestran los resultados de cromo total donde se obtienen valores que van desde 2115 hasta 6075 mg/L, lo que indica que en la descarga final existe contaminación por éste metal.

El valor promedio de cromo total es de 3988 mg/L. En el Ecuador, la normativa vigente que está basada en el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundario (TULAS) no establece el límite para cromo total.

**Tabla 3.8. Resultados de la determinación de cromo total en las descargas de aguas residuales del proceso de curtiembre.**

<b>Muestra</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>
<b>1</b>	4785
<b>2</b>	3775
<b>3</b>	3165
<b>4</b>	3160
<b>5</b>	5300
<b>6</b>	2245
<b>7</b>	2115
<b>8</b>	2540
<b>9</b>	3880
<b>10</b>	5485
<b>11</b>	4420
<b>12</b>	3815
<b>13</b>	3780
<b>14</b>	4330
<b>15</b>	6075
<b>16</b>	4945

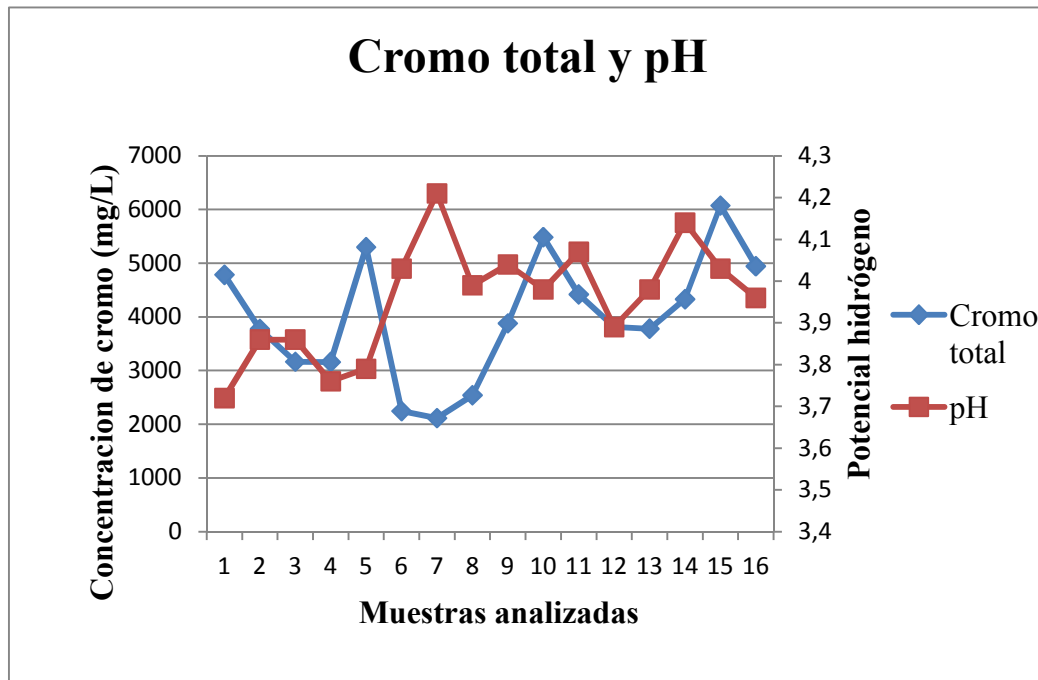
En el gráfico 3.3., se puede observar que la concentración de cromo total en la descarga no tiene un comportamiento estable, ya que la concentración de cromo total depende de varios factores como son el tratamiento de las pieles antes de la etapa de curtido, la temperatura de curtición, el tiempo, la acción mecánica, la basificación, y en general la eficiencia del proceso.



**Gráfico 3.3. Cromo total.**

En el gráfico 3.4., se puede observar que la concentración de cromo total no tiene relación directa con el pH; la razón radica en que la importancia del pH es el aumento paulatino de éste de una forma lenta y uniforme sin saltos bruscos para de esta forma obtener una fijación homogénea en todo el espesor de la piel, ya que si no se controla puede ocurrir el efecto paralelo de la precipitación del cromo como hidróxido, el cual mancha la piel.

Cabe mencionar que la cantidad de cromo que se fija al colágeno no solo depende de éste parámetro, y lo que es más importante, a pesar de que en ciertas muestras el pH esta fuera del rango óptimo de los parámetros para el curtido que es 3,5 a 3,9, no afectó en la calidad del cuero.



**Gráfico 3.4.: Cromo total vs pH.**

Para determinar la eficiencia del curtido al cromo es necesario conocer la concentración de cromo en el baño y en la descarga de la siguiente manera.

Oferta de la sal de cromo = 7 % (7 kg de cromo por 100 kg de piel)

Contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la sal de cromo = 25 % (Dato proporcionado por el fabricante)

Contenido de cromo en el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  = 68 %

Oferta de cromo =  $7 \% * 0,25 * 0,68 = 1,19 \%$  (1.19 kg de cromo ofertado por piel)

Cantidad de agua = 30 % (30 L de agua por 100 kg de piel)

Concentración de cromo:

$$(1,19 \text{ kg} * 1000\text{g}) / 1\text{kg} = 1190 \text{ g}$$

$$1190 \text{ g}/30 \text{ L} = 39,66 \text{ g/L} \approx 40 \text{ g/L} \text{ (gramos de cromo por litro en cada baño)}$$

Con el cálculo anterior y con el resultado obtenido del cromo total en la descarga que en promedio es de 3,988 g/L se puede determinar la eficiencia del curtido al cromo como se describe a continuación:

$$(3,988\text{g/L} * 100 \%) / 40\text{g/L de Cr} = 9,97 \%$$

Por lo tanto, aproximadamente el 10 % del cromo ofertado no se fija a las fibras del colágeno de la piel con lo que se logra una eficiencia del curtido al cromo del 90 %, lo que indica una adecuada optimización de los parámetros que envuelven al proceso.

Es muy importante conocer el porcentaje de cromo (VI) con respecto al cromo total en la descarga; lo cual se muestra a continuación.

$$(0,160 \text{ g/L de Cr (VI)} * 100 \%) / 3,988 \text{ g/L de Cr total} = 4,01 \%$$

Con el cálculo anterior se puede observar que el porcentaje de cromo (VI) determinado es bajo en relación a la cantidad de cromo total en la descarga final.

La relación del cromo (VI) con la concentración de cromo en el baño se muestra a continuación:

$$(0,160 \text{ g/L de Cr (VI)} * 100 \%) / 40 \text{ g/L de Cr en el baño} = 0,4 \%$$

Con el cálculo anterior se puede observar que el porcentaje de cromo (VI) determinado es menor al 0,5 % en relación a la cantidad de cromo total en el baño.

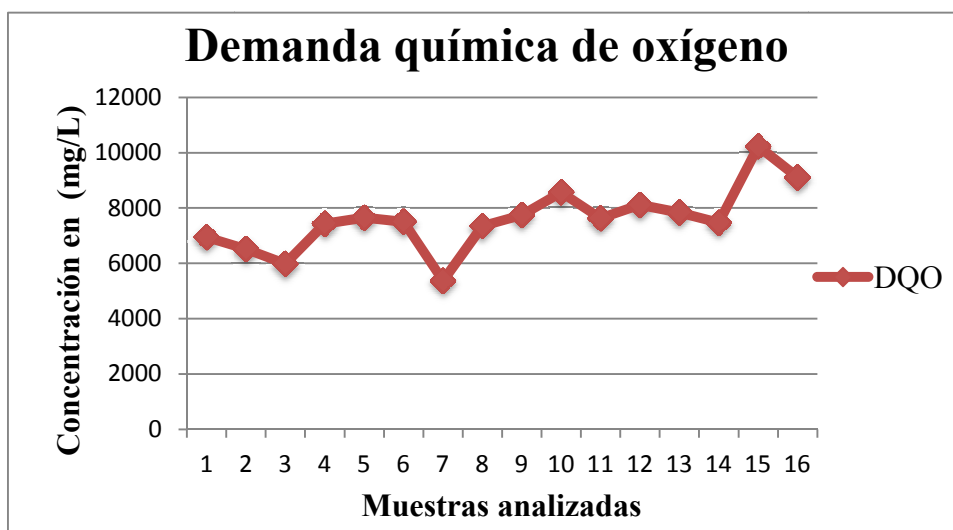
En la tabla 3.9., se muestran los resultados de la DQO donde se obtienen valores que van desde 5375 hasta 10230 mg/L, lo que indica que en la descarga final existe una cantidad considerable de materia inorgánica y orgánica.

**Tabla 3.9. Resultados de la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en las descargas de aguas residuales del proceso de curtiembre.**

<b>Muestra</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>
<b>1</b>	6950
<b>2</b>	6520
<b>3</b>	5985
<b>4</b>	7435
<b>5</b>	7650
<b>6</b>	7505
<b>7</b>	5375
<b>8</b>	7355
<b>9</b>	7750
<b>10</b>	8570
<b>11</b>	7630
<b>12</b>	8112
<b>13</b>	7840
<b>14</b>	7470
<b>15</b>	10230
<b>16</b>	9110

En el gráfico 3.5., se puede observar que la DQO tiene un comportamiento que varía en un rango de 6000 a 8000 mg/L a excepción de la muestra # 7 donde disminuye su valor y en las muestras 15 y 16 aumenta. La diferencia en el resultado en las muestras mencionadas pudo ocasionarse debido a que las cantidades de las sustancias utilizadas en el proceso pueden variar en función del producto final que se desean obtener.

El valor promedio del DQO es de 7593 mg/L lo que indica que se encuentra sobre el límite permitido según la normativa (TULAS) que es de 500 mg/L

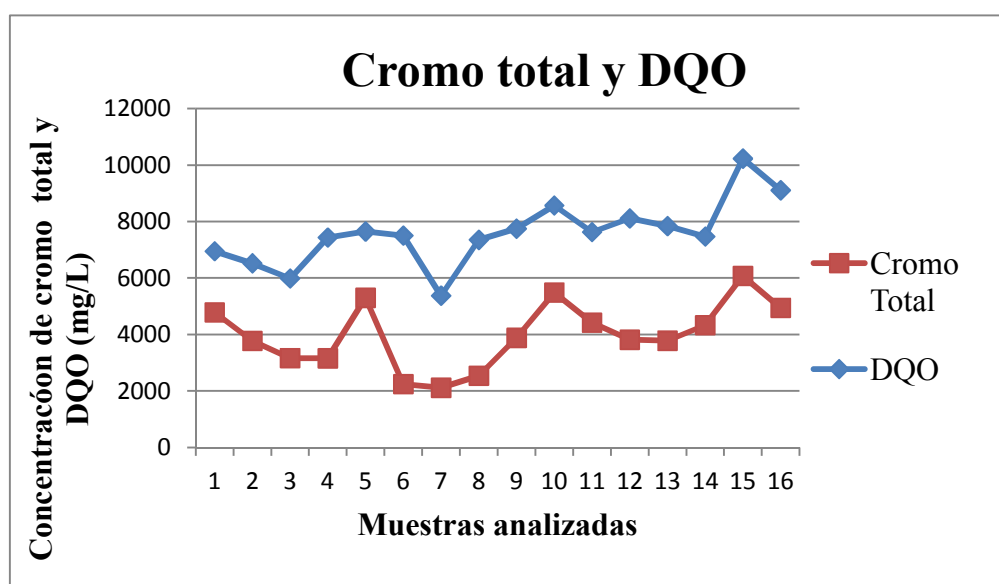


**Gráfico 3.5.: Demanda química de oxígeno.**

La presencia de concentraciones altas de DQO en los cuerpos de agua genera desoxigenación del mismo, que es la causa de malos olores y de muerte de la fauna acuática

Por otra parte, con los análisis realizados se determina que existe una relación proporcional entre la cantidad de cromo total y la DQO como se muestra a continuación.

En el gráfico 3.6., se puede observar que la concentración de cromo total es proporcional a la demanda química de oxígeno lo que indica que el compuesto inorgánico que más aporta en el resultado de la DQO es el cromo total.



**Gráfico 3.6. Cromo total vs DQO.**

Debido a las concentraciones bajas que existe de cromo (VI) en relación con el cromo total no existe una relación directa entre ellos, lo que quiere decir que la cantidad de cromo (VI) existente no depende de la concentración de cromo total en el baño.

A continuación se encuentran tabulados los resultados de la determinación de sólidos en la descarga final. Las tablas completas se encuentran en el Anexo 8.

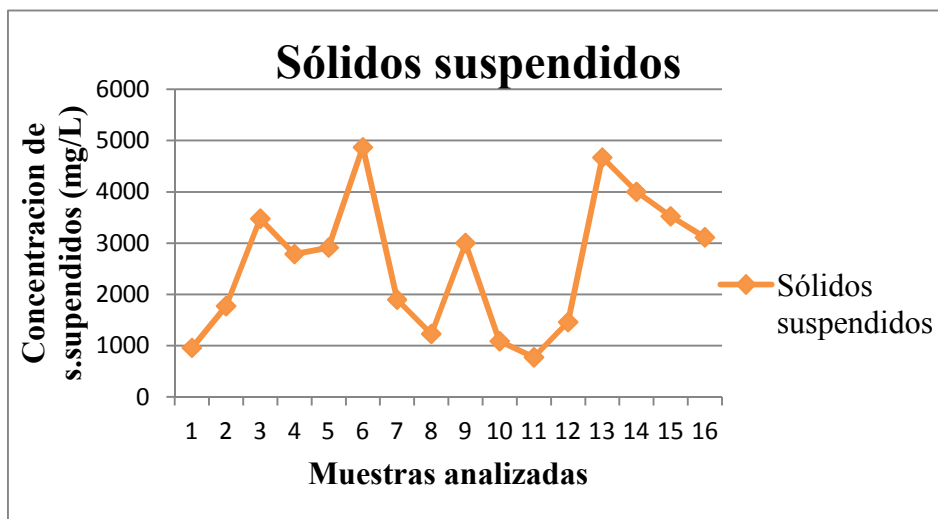
En la tabla 3.10., se muestran los resultados de sólidos donde se obtienen valores que van desde 774 hasta 4869 mg/L para sólidos suspendidos, 94316 hasta 123440 mg/L en sólidos disueltos, 98108 hasta 126600 mg/L en sólidos totales y en sólidos sedimentables de 70 hasta 450 mL/L.

**Tabla 3.10. Resultados de la determinación de sólidos suspendidos, disueltos, totales y sedimentables en las descargas de aguas residuales del proceso de curtumbre.**

<b>Muestra</b>	<b>Sólidos suspendidos (mg/L)</b>	<b>Sólidos disueltos (mg/L)</b>	<b>Sólidos totales (mg/L)</b>	<b>Sólidos sedimentables (mL/L)</b>
<b>1</b>	959	104156	105132	70
<b>2</b>	1774	101156	103264	70
<b>3</b>	3478	94316	98108	100
<b>4</b>	2788	107416	110512	110
<b>5</b>	2914	104576	107696	71
<b>6</b>	4869	106072	111644	450
<b>7</b>	1898	123440	126600	140
<b>8</b>	1229	105320	106992	260
<b>9</b>	3002	115888	119568	450
<b>10</b>	1089	106332	107852	140
<b>11</b>	774	99508	100468	70
<b>12</b>	1461	111484	113244	130
<b>13</b>	4670	115880	121360	100
<b>14</b>	4003	118252	122252	300
<b>15</b>	3524	120736	124568	350
<b>16</b>	3114	108840	112240	280

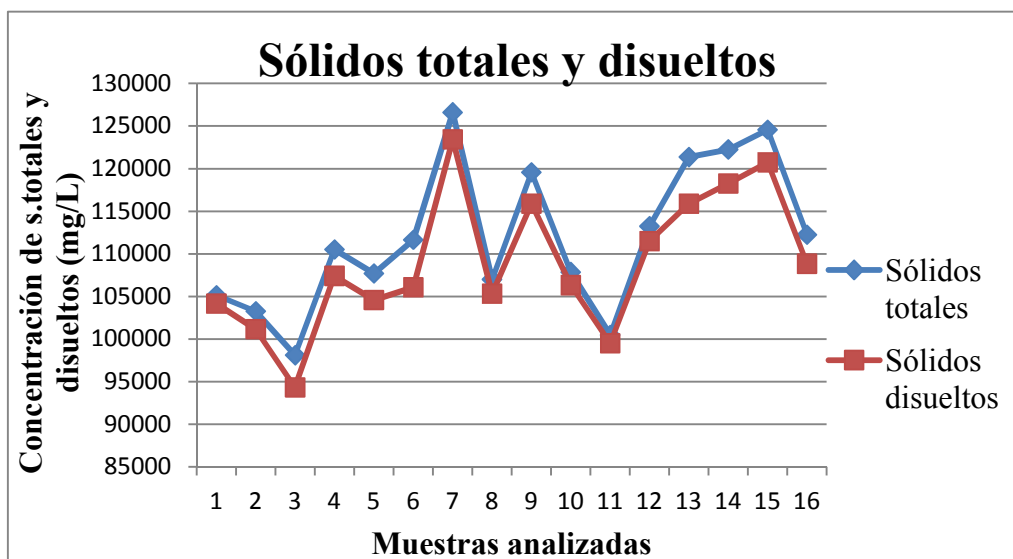
Los sólidos disueltos son producto de sales disueltas en el agua. La cantidad de sólidos sedimentables pueden ser producto del desprendimiento de pequeños pedazos de piel por la acción mecánica a la que son sometidas las pieles durante el proceso, a la precipitación del cromo como hidróxido por el cambio de pH y a remanentes de etapas anteriores. Indudablemente existe una cantidad considerable de sólidos que son producidos y que necesitan un uso o tratamiento antes de su disposición final.

En el gráfico 3.7., se puede observar que los valores de sólidos suspendidos no tienen un comportamiento estable. El valor promedio de los sólidos suspendidos es de 2597 mg/L lo que indica que se encuentra sobre el límite permitido según la normativa (TULAS) que es de 220 mg/L.



**Gráfico 3.7. Sólidos suspendidos.**

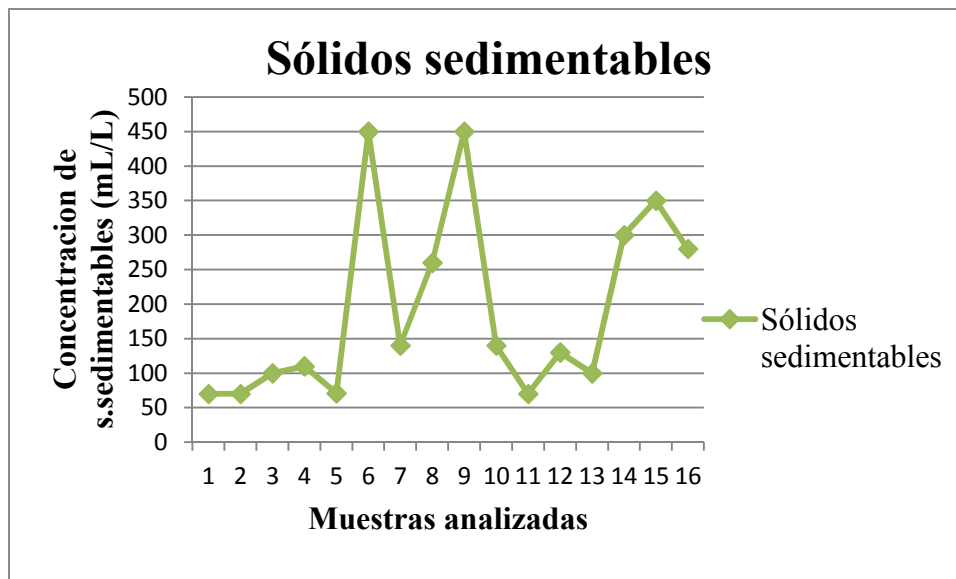
En el gráfico 3.8., se puede observar que al igual que los sólidos suspendidos el comportamiento de los sólidos disueltos y totales es variable, aunque como se puede apreciar existe una estrecha relación entre ellos, debido a que la mayor cantidad de sólidos presentes en la descarga son los disueltos.



**Gráfico 3.8. Sólidos disueltos y totales.**

El valor promedio de los sólidos disueltos es de 108961 mg/L, en la normativa no se estipula un límite para éste parámetro; mientras que el valor promedio de los sólidos totales es de 111969 mg/L lo que indudablemente se encuentra sobre el límite permitido que es de 1600 mg/L.

En el gráfico 3.9., se puede observar que los valores de sólidos sedimentables tienen un comportamiento irregular. El valor promedio de los sólidos sedimentables es de 193 mL/L lo que indica que se encuentra sobre el límite permitido según la normativa (TULAS) que es de 20 mL/L.



**Gráfico 3.9. Sólidos sedimentables.**

Los sólidos sedimentables ocasionan la formación de bancos de lodos que producen olores desagradables. Los sólidos suspendidos y parte de los disueltos pueden crear problemas en el reciclaje previos a la recuperación de los baños. Si bien los sólidos disueltos no son fáciles de eliminar, los sólidos suspendidos pueden separarse con mayor facilidad por medio de sedimentadores o centrifugas.

Los sólidos pueden afectar negativamente la calidad del agua o efluentes de varias maneras. Un alto contenido de minerales en el agua es perjudicial para aplicaciones

industriales. El análisis de sólidos es importante en el control biológico y físico en el proceso de tratamiento de las descargas y para asegurar el cumplimiento de la normativa vigente.

En la tabla 3.11., se puede observar valores típicos de la caracterización de los efluentes líquidos de una curtiembre después del proceso de curtido. Lo que indica que los resultados obtenidos en la presente investigación son característicos de una etapa de curtido.

**Tabla 3.11. Caracterización de los efluentes líquidos típicos de una curtiembre después del proceso de curtido.**

<b>pH</b>	<b>DQO (mg/L)</b>	<b>Cromo total (mg/L)</b>	<b>Sólidos suspendidos (mg/L)</b>	<b>Sólidos sedimentables (mL/L)</b>	<b>Sólidos disueltos (mg/L)</b>	<b>Sólidos totales (mg/L)</b>
3,02	5730	3120	4580	200	94300	107100

**Fuente:** Zurita (2000). Generación de efluentes líquidos menos agresivos con el medio ambiente, mediante la recirculación y reutilización de baños de pelambre.

En la provincia de Tungurahua se localizan la mayoría de curtiembres del país, que aportan con gran cantidad de contaminantes especialmente por el uso del cromo. El principal problema con éste metal, radica en la posibilidad de transformación en cromo (VI) por oxidación.

La corporación OIKOS ejecutó un proyecto de “Prevención de la contaminación ambiental y eficiencia energética en un conjunto de curtiembres de Ambato” con el objeto de identificar las necesidades de prevención de la contaminación de las empresas participantes, así como las alternativas de acción factibles para lograr la prevención y una mejor eficiencia energética. En los resultados, se obtuvo que los efluentes de curtido tienen concentraciones de cromo cercanas a los 1000 mg/L.

Se han realizado estudios en otros países tales como el “Proyecto industria del cuero en el Uruguay. Tratamiento del cromo residual”, donde se determinó que en el procesamiento solo el 50 % de la piel es transformada en cuero; el resto es eliminado bajo forma de desecho sólido o como efluente en solución. La dificultad que presenta el uso de sales de cromo en el curtido es que una parte del curtiente no se fija y permanece en los reflujos. Las determinaciones realizadas, indican que la concentración de cromo en los baños residuales de curtido es relativamente constante, oscilando entre 6 y 7 g/L.

Con el presente trabajo se evidencio que las concentraciones de los parámetros analizados tornan imperiosa la necesidad de contar con soluciones que contrarresten los efectos de esta actividad industrial. La minimización de residuos se presenta como una alternativa interesante porque reduce el volumen del residuo generado por la industria, disminuye la carga contaminante lanzada al ambiente y optimiza el proceso productivo, lo que se traduce en beneficios económicos para la industria.

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 1. CONCLUSIONES.

Una vez culminada la determinación de cromo (VI) en la descarga de aguas residuales del proceso de curtido, mediante espectrofotometría de absorción atómica, se concluye:

- La técnica espectrofotométrica de absorción atómica es confiable para la determinación de cromo (VI), ya que los resultados de la lectura del material de referencia están dentro de los límites de aceptación establecidos en la certificación que es de 0,360 a 0,522 mg/L, obteniéndose un promedio de 92,3 % de recuperación.
- La concentraciones de cromo (VI) van de 52,3 a 392,9 mg/L sobrepasan el límite permitido según la normativa (TULAS) que es de 0,5 mg/L.
- La concentración de cromo (VI) que en promedio es de 160 mg/L es mínima en relación con la cantidad de cromo total en el baño que es de 40000 mg/L y la concentración encontrada en la descarga de 3988 mg/L.
- Se tiene una eficiencia del curtido de aproximadamente el 90% lo que indica la optimización de los parámetros de curtido y en general un buen manejo de recursos y procedimientos durante todo el proceso.

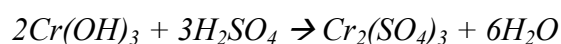
- A pesar que la eficiencia del curtido es alta es necesaria la implantación por parte de la curtiembre de nuevos procesos tecnológicos o mejorar lo existentes para de esta manera disminuir aún más la concentración de cromo de los efluentes. Así como también, encarar la eliminación de la carga contaminante residual para alcanzar los valores exigidos por la legislación nacional.
- Algunos de los residuos sólidos como virutas de cuero pueden ser utilizados como compost en la agricultura y otros requieren de su correcta disposición o tratamiento para evitar contaminar en el ambiente.
- Existen técnicas altamente sofisticadas algunas de ellas en vía de experimentación para el tratamiento específico de las aguas residuales provenientes de la industria de las curtiembres.
- Para la implementación de medidas de producción más limpia es importante tener en cuenta: el tamaño de la curtiembre, la tecnología utilizada, el tipo de producto final, la normativa vigente, la ubicación de la fábrica, el sitio de descarga, el capital disponible y lo que es más importante los beneficios económicos y ambientales que se pueden generar.

## 2. RECOMENDACIONES.

- Se recomienda el reciclaje de los baños residuales de curtido al cromo que es una práctica que ha adquirido importancia en estos últimos tiempos, ya que se logra una reducción de 65 % de la concentración de cromo en el efluente (de 3,5 a 1,3 g/L). La técnica consiste en el re-uso directo de los baños de curtido, previa filtración y ajuste de la concentración de cromo a los niveles de operación.
- El método de recuperación del cromo a través de su precipitación y re-disolución consiste en precipitar el cromo de los baños residuales de curtido, en medio alcalino controlado. Una vez separado y lavado el precipitado, éste puede ser re-disuelto, por ejemplo, con ácido sulfúrico para su re-uso en un nuevo ciclo de curtido, o darle el tratamiento necesario para su disposición final. En la primera parte se puede usar un hidróxido para obtener un precipitado con cromo como se muestra a continuación:



Posteriormente se re-disuelve el precipitado con ácido sulfúrico:



- En el caso de que las propuestas anteriores no sean económicamente rentables, se recomienda que la curtiembre construya una planta de tratamiento. La cual deberá tener rejillas para separar los sólidos gruesos, un sistema de filtración, un tanque de precipitación y sedimentación, un depósito de recolección de lodos, y un tanque de recolección del efluente. Para el diseño de esta planta son muy importantes los valores de los diferentes parámetros analizados en la presente investigación.

- Seleccionando adecuadamente la materia prima, adquiriendo productos concentrados y de alta calidad, adoptando las tecnologías antes descritas y con ligeras variaciones de proceso (por ejemplo un aumento de la temperatura al final del curtido contribuye a un aprovechamiento mayor de los reactivos), poniendo atención en el agotamiento de los baños y ajustando parámetros para favorecer la fijación de los productos auxiliares en cada etapa, es posible reducir la contaminación del proceso de curtición de pieles en más del 50 % con respecto a un proceso convencional, y el ahorro del 30 a 40 % de agua.

El costo de inversión y control acostumbra a recuperarse rápidamente por el ahorro de productos o de costos ambientales, y los resultados son doblemente gratificantes, por un lado se mejora o mantiene la calidad de los cueros y por otro se disminuye el impacto ambiental de la fabricación.

- Finalmente, se recomienda que las autoridades locales y las curtiembres trabajen conjuntamente para que se generen políticas de producción más limpia para impulsar el cambio en los sistemas productivos. Especialmente se debería incentivar a las empresas a crear conciencia sobre los beneficios que tiene la aplicación de este tipo de actividades.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundario (TULAS), libro VI. Anexo I correspondiente a la Norma de Calidad Ambiental y de Descargas de Efluentes Recurso Agua.

[2] ATSDR. (2008). Cromo (Chromium), [http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts7.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts7.html). 25 de febrero de 2009.

[3] Gil Tocados G, Manrique Plaza A, Fernández JM. (2002). *Introducción a la dermatitis de contacto en la construcción*. Historia del cromo. Facultad de Medicina. Universidad de Cádiz. España.

[4] Flaherty E. Chromium as essential and toxic metal. (1993). *Scandinavian Journal Working Environmental Health*. Vol. 19, supl. 1. Pgs 124-125.

[5] Alexander J. Toxicity versus essentiality of chromium. (1993). *Scandinavian Journal Working Environmental Health*. Vol. 19, supl. 1. Pgs. 126-127.

[6] Anderson R (2007). Chromium as an Essential Nutrient. <http://www.icdacromium.com/pdf/publications/crfile6sep99.htm>. 25 de octubre de 2009.

[7] Blankenship L. (1994). *Apoptosis is the mode of cell death cause by carcinogenic chromium*. Toxicology and applied pharmacology. Estados Unidos. Pgs 75-83.

[8] Páez M. (2004). *Tratamiento de aguas. Efluentes de curtiembres*. <http://ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol320.htm>. 25 de octubre de 2009.

[9] Van den Bossche V, Gavend G and Brun MJ. (1997). Chromium tanned leather and its environmental impact. <http://www.icdachromium.com/pdf/publications/crfile4dec97.htm>. 25 de octubre de 2009.

[10] Rivera R. (2006). Norma ISO 14.000: Instrumento de Gestión Ambiental para el siglo XXI “Aplicación Práctica en una Empresa de Curtiembre” [http://www.cueronet.com/tecnica/normasiso14000\\_cap4.htm](http://www.cueronet.com/tecnica/normasiso14000_cap4.htm). 24 de febrero 2009.

[11] Comunidad virtual del cuero. (2008). Técnica del Cuero. <http://www.cueronet.com/tecnicacuero.htm>. 25 de abril 2009.

[12] Holmos J. (1980). *Química Técnica de Curtición*. ADZET. 1<sup>a</sup> edición. Cicero. España.

[13] Morera JM. (2000). *Química Técnica de Curtición*. Escuela Superior de Tenerife de Igualada. 1<sup>a</sup> edición. España.

[14] Soler J. (2000). *Procesos de curtido*. Escuela Superior de Tenerife de Igualada. 1<sup>a</sup> edición. España.

[15] Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles. (2003). Guía de producción más limpia en curtimbres. <http://www.cpts.org/prodlimp/guias/Cueros/Capitulo1-4.pdf>. 23 de febrero de 2009.

[16] Skoog D, Leary J. (1996). *Análisis Instrumental*, 4<sup>ta</sup> edición, España.

[17] The Perkin-Elmer Corporation. (1996). *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*, Estados Unidos.

[18] The Perkin-Elmer Corporation. (1993). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, 2<sup>da</sup> edición, Estados Unidos.

[19] Lodge J, (1988), Methods of Air Sampling and Analysis, 3<sup>ra</sup> edition, Lewis Publishers, Florida, Pgs. 83-88.

[20] Kenneth A. Rubinson, Judith F. Rubinson. (2001). *Análisis Instrumental*, 1<sup>a</sup> edición, Prentice Hall, Madrid.

[21] Willard H, Merritt L., Dean J. y Settle F. (1990). *Métodos Instrumentales de Análisis*, 1<sup>a</sup> edición, Continental S.A., México.

[22] Dirección Metropolitana de Medio Ambiente (DMA). (1998). *Manual para Muestreo de Aguas y Sedimentos, Recopilación bibliográfica*, 1<sup>a</sup> edición, Pgs. 24-25.

[23] Matteoda, E. (2009). Cromo en aguas subterráneas y superficiales en el entorno de una curtiembre, relación con valores de fondo natural. [http://www.igme.es/internet/Boletin/2009/120\\_4\\_2009/11-ARTICULO%209.pdf](http://www.igme.es/internet/Boletin/2009/120_4_2009/11-ARTICULO%209.pdf). 12 de diciembre de 2009.



## **ANEXOS**

**Anexo 1:** “Fotografías de las etapas del proceso de curtiembre”.

## PROCESO DE RIBERA



Fotografía 1: Almacenamiento y recorte de pieles

En la fotografía 1, se puede observar el almacenamiento de pieles cuando llegan a la fábrica; en esta etapa se preservan con sal para evitar putrefacción, se seleccionan las pieles y se elimina las partes que no se utilizarán más adelante.



Fotografía 2: Remojo y lavado

En la fotografía 2, se puede observar el fulón que es utilizado para la etapa de remojo y lavado; esta etapa se encarga de limpiar las pieles de tierra, etc., y devolverle la humedad perdida.



Fotografía 3: Pelambre y encalado

En la fotografía 3, se observan los fulones que son utilizados en la etapa de pelambre y encalado donde se elimina de la piel la epidermis junto con el pelo, y se aflojan las fibras del colágeno con el fin de prepararlas apropiadamente para los procesos de curtido.



Fotografía 4: Depilado y dividido

En la fotografía 4, se observa una máquina divisora donde se corta la piel depilada mediante una cuchilla por la mitad de su espesor para producir dos capas napa/flor y descarne.

## PROCESO DE CURTIDO



Fotografía 5: Rendido, desencalado, piquelado y Curtido

En la fotografía 5, se observan los fulones que son utilizados en las etapas de depilado, piquelado y curtido.



Fotografía 6: Curtido

En la fotografía 6, se observan las pieles después del curtido, en este estado se las conoce como wet blue.



Fotografía 7: Teñido

En la fotografía 7, se observan las pieles después del proceso de teñido de acuerdo al producto deseado.



Fotografía 8: Acabado

En la fotografía 8, se observa la etapas de escurrido y rebajado (de izquierda a derecha respectivamente), etapa de acabado para darle la contextura deseada a las pieles.

**Anexo 2:** “Método EPA # 218.5 para Chromium, Dissolved Hexavalent (AA, Furnace Technique)”.

**METHOD #: 218.5**

Test Method (December 1982)

**TITLE:**

Chromium, Dissolved Hexavalent (AA, Furnace Technique)

**ANALYTE:**

CAS # Cr Chromium 7440-47-3

**INSTRUMENTATION: AA**

## 1.0 Scope and Application

- 1.1 This method covers the determination of dissolved hexavalent chromium (CR<sub>6+</sub>) in drinking and surface waters. The method may also be applicable to certain domestic and industrial wastes after filtration provided that potential interfering substances are taken into account. (See 4.1.)
- 1.2 The method may be used to analyze samples containing from 5 to 100 ug of CR<sub>6+</sub> per liter. The range of the method may be extended upward by dilution.

## 2.0 Summary of Method

- 2.1 The method is based on the separation of CR<sub>6+</sub> from the sample by coprecipitation of lead chromate with lead sulfate in a solution of acetic acid. After separation, the supernate is drawn off and the CR<sub>6+</sub> precipitate resolubilized in nitric acid as trivalent chromium (CR<sub>3+</sub>) and quantified by furnace atomic absorption.
- 2.2 Hexavalent chromium may also be analyzed by the chelation/ extraction technique (see Method 218.4 or the procedure described in 9.2 of the Atomic Absorption methods found in this manual).

## 3.0 Sample Handling and Preservation

- 3.1 For sample handling, cleaning glassware and the filtration procedure see part 4.1 of the Atomic Absorption Method section of this manual.
- 3.2 The sample must not be preserved by acidification, but instead transported and stored until time of analysis at 4°C.
- 3.3 Stability of CR<sub>6+</sub> in environmental samples is not completely understood at this time. The chemical nature of the sample matrix can have a definite effect on the chemistry of chromium. Therefore, the analysis should be carried out as soon as possible but no longer than 24 hours after collection.

## 4.0 Interferences

- 4.1 The possible interference from other elements which form stable chromates is not known at this time.
- 4.2 Samples with either sulfate or chloride concentrations above 1000 mg/liter should be diluted before analysis.
- 4.3 The potential reduction of CR<sub>6+</sub> from highly reductive substances increases as pH is lowered. When sulfites and sulfides are present the sample aliquot taken for analysis should be neutralized and aerated before beginning.

## 5.0 Instrument Parameters (General)

- 5.1 Time and Temp: 30 sec - 25°C.
  - 5.2 Ashing Time and Temp: 30 sec -1000°C.
  - 5.3 Atomizing Time and Temp: 10 sec - 2700°C.
  - 5.4 Purge Gas Atmosphere: Argon
  - 5.5 Wavelength: 357.9nm
  - 5.6 Other operating parameters should be as specified by the particular instrument manufacturer.
- 6.0 Special Apparatus
- 6.1 Glassware
    - 6.1.1 Filtering flask, heavy wall, 1 liter capacity
    - 6.1.2 Centrifuge tubes, heavy duty, conical, graduated, glass stoppered, 10 mL capacity
    - 6.1.3 Pasteur pipets, borosilicate glass, 5 3/4 inches.
  - 6.2 Centrifuge: any centrifuge capable of reaching 2000 rpm and accepting the centrifuge tubes described in 6.1.2 may be used.
  - 6.3 pH Meter: a wide variety of instruments are commercially available and suitable for this work.
  - 6.4 Test Tube Mixer: any mixer capable of thorough vortex is acceptable.
- 7.0 Reagents
- 7.1 Lead Nitrate Solution: Dissolve 33.1 grams of lead nitrate,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (analytical reagent grade), in deionized distilled water and dilute to 100 mL.
  - 7.2 Ammonium Sulfate Solution: Dissolve 2.7 grams of ammonium sulfate,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  analytical reagent grade), in deionized distilled water and dilute to 100 mL.
  - 7.3 Calcium Nitrate Solution: Dissolve 11.8 grams of calcium nitrate,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (analytical reagent grade), in deionized distilled water and dilute to 100 mL. 1 mL = 20 mg Ca.
  - 7.4 Nitric Acid, conc.: Distilled reagent grade or equivalent to spectrograde Quality.
  - 7.5 Acetic Acid, Glacial: ACS reagent grade.
    - 7.5.1 Acetic Acid, 10%(v/v): Dilute 10 mL glacial acetic acid to 100 mL with deionized distilled water.
  - 7.6 Ammonium Hydroxide, 10%(v/v): Dilute 10 mL conc ammonium hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (analytical reagent grade), to 100 mL with deionized distilled water.
  - 7.7 Hydrogen Peroxide, 30%: ACS reagent grade.
  - 7.8 Potassium Dichromate Standard Solution: Dissolve 2.8285 grams of dried potassium dichromate,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (analytical reagent grade), in deionized distilled water and dilute to 1 liter. 1 mL = 1 mg Cr (1000 mg/L)
  - 7.9 Trivalent Chromium Working Stock Solution: To 50 mL of the potassium dichromate standard solution (7.8) add 1 mL of 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (7.7) and 1 mL conc.  $\text{HNO}_3$  (7.4) and dilute to 100 mL with deionized distilled water 1 mL = 0.5 mg  $\text{CR}^{3+}$  Prepare fresh monthly or as needed.
- 8.0 Calibration
- 8.1 At the time of analysis prepare a blank and a series of at least four calibration standards from the  $\text{CR}^{3+}$  working stock (7.9) that will adequately bracket the sample. The normal working range covers a concentration range of 5 to 100  $\mu\text{g}$  Cr/L. Add to the blank and each standard 1 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (7.7), 5 mL CONC  $\text{HNO}_3$  (7.4), and 1 mL calcium nitrate solution (7.3) for each 100 mL of

prepared solution before diluting to final volume. These calibration standard should be prepared fresh weekly or as needed.

- 8.2 The listed instrumental conditions (5.) and the stated calibration concentration range are for a Perkin-Elmer HGA-2100 based on the use of a 20/ $\mu$ L injection, continuous flow purge gas and non-pyrolytic graphite. The use of simultaneous background correction is required for both calibration and sample analysis.

## 9.0 Procedure

- 9.1 Transfer a 50 mL portion of the filtered sample to a 100mL Griffin beaker and adjust to pH  $3.5 \pm 0.3$  by adding 10% acetic acid dropwise. Record the volume of acid added and adjust the final result to account for the dilution.  
Note: Care must be exercised not to take the pH below 3. If the pH is inadvertently lowered to  $< 3$ , 10%  $\text{NH}_4\text{OH}$  (7.6) should be used to raise the pH to above 3.
- 9.2 Pipet a 10 mL aliquot of the adjusted sample into a centrifuge tube (6.1.2). Add 100  $\mu$ L of the lead nitrate solution (7.1), stopper the tube, mix the sample and allow to stand for 3 min.
- 9.3 After the formation of lead chromate, retain the  $\text{CR}_3^+$  complex in solution by addition of 0.5 mL glacial acetic acid (7.5). Stopper and mix.
- 9.4 To provide adequate lead sulfate for coprecipitation add 100 mL ammonium sulfate solution (7.2), stopper and mix.
- 9.5 Place the stoppered centrifuge tube in the centrifuge, making sure that the tube is properly counterbalanced. Start the centrifuge and slowly increase the speed to 2000 rpm in small increments over a period of 5 min. Centrifuge the sample at 2000 rpm for 10 min.  
Note 2: The speed of the centrifuge must be increased slowly to insure complete coprecipitation.
- 9.6 After centrifuging remove the tube and draw off the supernate using the apparatus detailed in Figure 1. As the pasteur pipet is lowered into the tube the supernate is sucked into the filtering flask. With care the supernate can be withdrawn to within approximately 0.1 mL above the precipitate.
- 9.7 To the remaining precipitate add 0.5 mL conc  $\text{HNO}_3$  (7.4), 100  $\mu$ L 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (7.7) and 100  $\mu$ L calcium nitrate solution (7.3). Stopper the tube and mix using a vortex mixer to disrupt the precipitate and solubilize the lead chromate. Dilute to 10mL, mix and analyze in the same manner as the calibration standard (8.2).
- 9.8 For the general furnace procedure and calculation, see "Furnace Procedure" part 9.3 of the Atomic Absorption Methods section of this manual.

## 10.0 Verification

- 10.1 For every sample matrix analyzed verification is necessary to determine that neither a reducing condition nor a chemical interference affecting precipitation is present. This must be accomplished by analyzing a second 10mL aliquot of the pH adjusted filtrate (9.1 ) spiked with  $\text{CR}_{6^+}$  (7.8). The amount of spike added should double the concentration found in the original aliquot. Under no circumstance should the increase be of less than 30  $\mu\text{g CR}_{6^+}/\text{L}$ . To verify the absence of an interference the spike recovery should be between 85% and 115%.
- 10.2 If the addition of the spike extends the concentration beyond the range of the calibration curve, the analysis solution should be diluted with blank solution and the calculated results adjusted accordingly.

- 10.3 If the verification indicates a suppressive interference, the sample should be diluted and reanalyzed.

#### 11.0 Analytical Notes

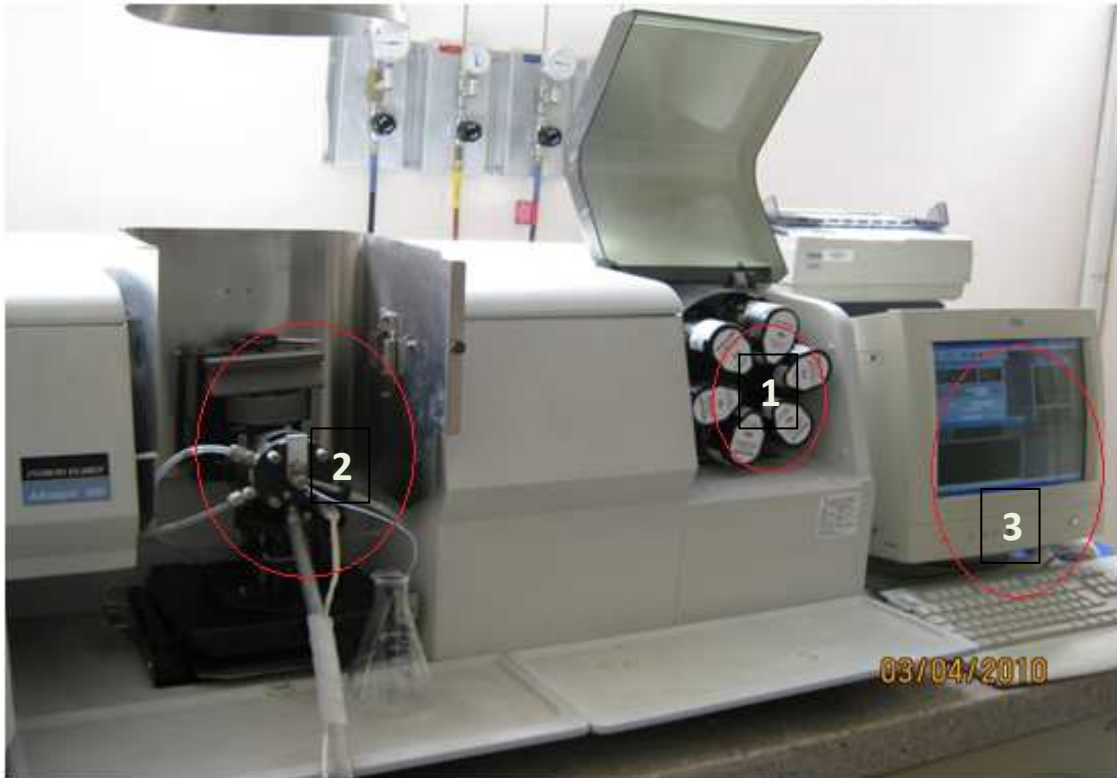
- 11.1 Nitrogen should not be used as a purge gas because of possible CN band interference.
- 11.2 The use of pyrolytic graphite should be avoided when possible. Generally, pyrolytic graphite resulted in a more limited analytical working range and in some situations an enhancement effect.
- 11.3 Pipet tips have been reported to be a possible source of contamination. (See part 5.2.9 of the Atomic Absorption Methods section of this manual.)
- 11.4 The method of standard addition should not be required in as much as the CR<sub>6+</sub> has been separated from the original sample solution and redissolved in a uniform matrix having an absorption response coincident to the calibration curve.
- 11.5 Data to be entered into STORET (No. 01032) must be reported as µg/L.

#### 12.0 Precision and Accuracy

- 12.1 In a single laboratory (EMSL) using a mixed industrial-domestic waste effluent containing 22 µg CR<sub>6+</sub>/L and spiked with a concentration of 50 µg CR<sub>6+</sub>/L the standard deviations were ± 1.0 and ± 2.7, respectively with a spike recovery of 94%.
- 12.2 Recoveries of a 40 µg CR<sub>6+</sub>/L spike in diluted tannery and plating waste effluents were 96% and 93%, respectively.
- 12.3 Using Cincinnati, Ohio tap water spiked at concentrations of 5, 10, and 50 µg CR<sub>6+</sub>/L the standard deviations were ± 0.7, ± 0.6, and ± 0.6, respectively. Spike recovery at all three levels was 102%.
- 12.4 A 1000 µg CR<sub>3+</sub>/L standard solution analyzed by this method yielded a result of 8 µg CR<sub>6+</sub>/L with a relative standard deviation of 19%.
- 12.5 The data from 5 µg CR<sub>6+</sub>/L tap water spike was used to calculate method detection limit (MDL) with 99% confidence as described in "Trace Analyses for Wastewater," J. Glaser, D. Foerst, G. McKee, S. Quave, W. Budde, Environmental Science and Technology. Vol. 15, Number 12, page 1426, December 1981. The calculated MDL for Cincinnati drinking water is 2.3 µg/L

**Anexo 3:** “Espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer, modelo  
AAAnalyst 300”.

## ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA




En la fotografía se indican algunos de los componentes del espectrofotómetro de absorción atómica AA300: 1) Lámparas de cátodo hueco para diferentes metales, 2) Sistema de atomización, 3) Dispositivo de lectura.

**Anexo 4:** “Material de referencia, Standard Reference Material, SRM 3112<sup>a</sup> “Cromium VI” NIST”.

# Certificate of Analysis

## Chromium VI - WP

**Number** QCI-034-3  
**Lot** 014277  
**Solvent (Matrix)** Water  
**Hazard** Toxic  
**Storage & Handling** Store at 4°C. Allow to equilibrate to room temperature prior to opening.  
**Expiration Date** See Sample Label  
**Certification Date:** 11/17/2009  
**Certified By:**  Christopher Rucinski - QA Director

Analyte	Units	Assigned <sup>4</sup> (Gravimetric) Value	Certified <sup>1,4</sup> Value	k <sup>5</sup>	Standard <sup>2</sup> Deviation	Acceptance Limits <sup>3</sup>
Chromium VI, Cr(VI) 1045 Traceable to: NIST SRM 3112a	µg/L	443 ± 2.63	441 ± 10.9	2.06	27.1	360 to 522

### Additional Information

#### Description

This sample is packaged as a 20mL concentrate.  
 The solvent for this sample is DI water.  
 The sample has not been preserved.

#### Preparation Instructions

To prepare solution, partially fill a 1000-mL volumetric flask with reagent-grade water (near 20°C).  
 Shake ampule well prior to opening.  
 Open ampule QCI-034-3 (be careful to avoid cuts on glass) and transfer 10.0 mL of concentrate to the volumetric flask.  
 Fill the flask to volume with reagent-grade water and mix well.  
 The sample is now ready for immediate analysis.

1 Certified values are the robust statistical mean when prepared according to instructions from an Interlaboratory Study or are based on historic Interlaboratory Study Results (i.e. TNI Fields of PT Tables).  
 2 The standard deviation is the robust statistical standard deviation from the round robin interlaboratory study.  
 3 Acceptance limits are based on US EPA RCRA, WS, and WP Interlaboratory Study Results.  
 4 Expanded Uncertainty - All uncertainty values in this document expressed as *s* value are expanded uncertainties.  
 5 k: Coverage factor derived from a t-distribution table, based on the degrees of freedom of the data set **Confidence interval = 95%**

Traceability: The standard was manufactured under an ISO 9001/17025 certified quality system. The balance used to weigh raw materials is accurate to +/- 0.00001g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were performed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available.

THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH ISO 17025, ISO GUIDES 34 AND 35, and ILAC G13 2000.

MSDS reports for components comprising greater than 1.0% of the solution or 0.1% for components known to be carcinogens are available upon request.

104 23



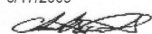
R.T. Corporation - 2931 Soldier Springs Rd. - Laramie, WY 82070 - US  
 Phone (307) 742-5452 - Fax (307) 745-7936  
 An ISO 9000 registered company

Page 1 of 1

**Anexo 5:** “Material de referencia, Standard Reference Material, SRM 3112<sup>a</sup> “Cromium Total”NIST”.

# RTC Certificate of Analysis

## Trace Metals 1

Number QCI-034-1  
 Lot 013339  
 Solvent (Matrix) Water, 5% Nitric  
 Hazard Toxic, Corrosive  
 Storage & Handling Store at room temperature, 18 to 20°C.  
 Expiration Date See Sample Label  
 Certification Date: 6/17/2009  
 Certified By:  Christopher Rucinski - QA Director

Analyte	Units	Assigned <sup>4</sup> (Gravimetric) Value	Certified <sup>1,4</sup> Value	k <sup>5</sup>	Standard <sup>2</sup> Deviation	Acceptance Limits <sup>3</sup>
Arsenic, As 1010 Traceable to: NIST SRM 3103a	µg/L	747 ± 3.81	751 ± 9.04	1.96	40.9	628 to 874
Beryllium, Be 1029 Traceable to: NIST SRM 3105a	µg/L	80.9 ± 0.413	79.6 ± 1.07	1.96	4.00	67.6 to 91.6
Cadmium, Cd 1030 Traceable to: NIST SRM 3108	µg/L	529 ± 2.70	526 ± 5.30	1.96	24.9	451 to 601
Chromium, Cr (total) 1040 Traceable to: NIST SRM 3112a	µg/L	253 ± 1.29	253 ± 2.59	1.96	11.4	219 to 287
Cobalt, Co 1050 Traceable to: NIST SRM 3113	µg/L	757 ± 3.86	757 ± 8.46	1.96	30.4	666 to 848
Copper, Cu 1055 Traceable to: NIST SRM 3114	µg/L	643 ± 3.28	645 ± 5.88	1.96	20.3	584 to 706
Iron, Fe 1070 Traceable to: NIST SRM 3126a	µg/L	2,330 ± 11.9	2,340 ± 26.4	1.96	92.9	2,070 to 2,620
Lead, Pb 1075 Traceable to: NIST SRM 3128	µg/L	365 ± 1.86	363 ± 4.12	1.96	16.3	314 to 412
Lithium, Li 1080 Traceable to: NIST SRM 3129a	µg/L	5.00 ± 0.0210	5.00 ± 0.232	2.09	0.500	3.50 to 6.50
Manganese, Mn 1090 Traceable to: NIST SRM 3132	µg/L	985 ± 5.02	990 ± 10.2	1.96	34.9	885 to 1,090
Mercury, Hg 1095 Traceable to: NIST SRM 3133	µg/L	8.93 ± 0.0450	8.83 ± 0.222	1.96	1.11	5.50 to 12.1
Nickel, Ni 1105 Traceable to: NIST SRM 3136	µg/L	2,140 ± 10.9	2,170 ± 23.8	1.96	73.3	1,950 to 2,390
Selenium, Se 1140 Traceable to: NIST SRM 3149	µg/L	1,460 ± 7.45	1,430 ± 19.5	1.96	87.7	1,160 to 1,690
Vanadium, V 1165 Traceable to: NIST SRM 3165	µg/L	611 ± 3.12	609 ± 6.84	1.96	24.7	535 to 683
Zinc, Zn 1190 Traceable to: NIST SRM 3168a	µg/L	1,750 ± 8.93	1,750 ± 20.9	1.96	82.8	1,510 to 2,000
Aluminum, Al 1000 Traceable to: NIST SRM 3101a	µg/L	817 ± 4.17	815 ± 12.5	1.96	54.2	652 to 977

## Additional Information

### Description

This sample is packaged as a 20mL concentrate.  
 The solvent for this sample is 5% nitric acid by volume in DI water.  
 The sample has not been preserved.

### Sample Preparation

To prepare solution, partially fill a 1000-mL volumetric flask with reagent-grade water (near 20 degrees C) and add 1 mL of trace-metal-grade nitric acid. Shake ampule well prior to opening.  
 Open ampule I-034-1 (be careful to avoid cuts on glass) and transfer 10.0 mL of concentrate to the volumetric flask.  
 Fill the flask to volume with reagent-grade water and mix well.  
 The sample is now ready for immediate analysis.

A reagent-grade blank should be analyzed concurrently for background correction. The water blank should be made to match the acid matrix of the standards and samples.

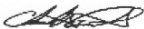


R.T. Corporation - 2931 Soldier Springs Rd. - Laramie, WY 82070 - US  
 Phone (307) 742-5452 - Fax (307) 745-7936  
 An ISO 9001 registered company

# Certificate of Analysis

## Trace Metals 1

Number QCI-034-1  
Lot 013339  
Solvent (Matrix) Water, 5% Nitric  
Hazard Toxic, Corrosive  
Storage & Handling Store at room temperature, 18 to 20°C.  
Expiration Date See Sample Label  
Certification Date: 6/17/2009

Certified By:  Christopher Rucinski - QA Director

- 1 Certified values are the robust statistical mean when prepared according to instructions from an Interlaboratory Study or are based on historic Interlaboratory Study Results (i.e. TNI Fields of PT Tables).
- 2 The standard deviation is the robust statistical standard deviation from the round robin interlaboratory study.
- 3 Acceptance limits are based on US EPA RCRA, WS, and WP Interlaboratory Study Results.
- 4 Expanded Uncertainty - All uncertainty values in this document expressed as  $z_{95}/u_e$  are expanded uncertainties.
- 5  $k$ : Coverage factor derived from a t-distribution table, based on the degrees of freedom of the data set. **Confidence Interval = 95%**

Traceability: The standard was manufactured under an ISO 9001:17025 certified quality system. The balance used to weigh raw materials is accurate to  $\pm 0.00001g$  and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were performed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available.

THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH ISO 17025, ISO GUIDES 34 AND 35, and ILAC G13 2000.

MSDS reports for components comprising greater than 1.0% of the solution or 0.1% for components known to be carcinogens are available upon request.

102 23



R.T. Corporation - 2931 Soldier Springs Rd. - Laramie, WY 82070 - US  
Phone (307) 742-5452 - Fax (307) 745-7936  
An ISO 9001 registered company

Page 2 of 2

**Anexo 6:** “Estándar de cromo, Chromium Standard Inorganic Ventures”.

**ATOMIC ABSORPTION SOLUTION 1000 µg/mL Chromium**

Catalog No: AACR1-1 and AACR1-5

Lot Number: **Y-QCR02084**

Matrix: 1.4% HNO<sub>3</sub> (abs)

Certified Value: **1000 ± 10 µg/mL**

The concentration of this solution standard has been verified by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) and is traceable to NIST SRM 3112a.

The concentration of this standard was calculated based upon the manufacturing records and was manufactured by weight and volume using a certified aqueous concentrate traceable to NIST. The manufacturing accuracy is typically better than 0.5 % relative at the 95 % confidence level. This standard is certified for a period of 1 year from the date of shipment provided the bottle is kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions (See expiration date below).



This standard is certified under **ISO 9001:2000 (Certificate # 010105)**. It is intended for calibration purposes only and is not certified under the ISO / IEC Guide 34-2000 and ISO / IEC 17025-1999 Quality Standards. For applications requiring a high level of accuracy or for Method Validation purposes, our products, which are manufactured and certified under the ISO / IEC Guide 34-2000 and ISO / IEC 17025-1999 Quality Standard guide lines and are classified as Certified Reference Materials (CRMs), are recommended.

We use purified acids and 18 megohm double deionized water in the manufacturing of Atomic Absorption standards. We always use "in-house calibration checked" Class A Glassware. All balances are checked daily using in-house procedure number 6-IMM-001. The weights used for testing are annually compared to Gerhart Scale Corporation's master weights and are traceable to the National Institute of Standards and Technology (NIST). The NIST Traceability numbers are 428359B and 454678. The NIST test number is 822/260017-98.

CALCULATED DENSITY OF SOLUTION: **1.007 g/mL**



# inorganic ventures / iv labs

## MATERIAL SAFETY DATA SHEET

### EMERGENCY TELEPHONE #'S

Inorganic Ventures: (800) 669-6799 Chemtrec (24 hr): (800) 424-9300

lehigh avenue, suite 4  
wood, new jersey 08701  
usa

tel: 732.901.1900

fax: 732.901.1903

ales: 1.800.669.6799

tech support:  
1.800.569.6799

website:  
www.ivstandards.com

e-mail:  
ales@ivstandards.com

Issue Date: 01-01-02

Effective Date: 01-01-02

### SECTION II - PRODUCT IDENTIFICATION/HAZARDOUS INGREDIENTS

**Product Name:** Chromium 0 µg/mL (0.00% w/v) **Common Names:** Custom-Grade Standard, Plasma Standard  
to 20,000 µg/mL (2.0% w/v) AA Standard

<u>Component:</u>	<u>CAS NO:</u>	<u>NIOSH/RTECS #:</u>
Chromium Nitrate (C)	7789-02-8	
Nitric Acid 0-5.5% (abs) (A)	7697-37-2	
Water (W)	7732-18-5	

<b>STEL:</b> 10 mg/m <sup>3</sup> (A)	<b>PEL/TLV/TWA:</b> 5 mg/m <sup>3</sup> (A)	<b>TOXICITY:</b> LC50 (ihl-rat) 1 hr (A)
N/A - Not Applicable or Not Available	N/E - Not Established	

### SECTION III - PHYSICAL/CHEMICAL CHARACTERISTICS

**B.P.:** 100°C (212°F) **Sp. G (H<sub>2</sub>O = 1):** 1 **SOL./H<sub>2</sub>O:** Complete

**APPEARANCE/ODOR:** Clear, dark blue solution with no odor.

### SECTION IV - FIRE AND EXPLOSION HAZARD DATA

**Flash Point:** N/A **NFPA - Rating:** 3-0-0

**Extinguishing Media:** Use appropriate for surrounding fire.

**Special Fire-Fighting Procedures:** Firefighters should wear proper protective equipment and self-contained breathing apparatus with full facepiece operated in positive pressure mode.

**Unusual Fire Explosion Hazards:** N/A

**Toxic Gases Produced:** Nitrogen oxides

### SECTION V - REACTING DATA

**Unstable( ):** **Conditions to Avoid:** N/A  
**Stable(X):**

**Incompatibles:** Organic materials, strong reducing agents.

**Hazardous Decomposition:** Oxides of nitrogen

It is the policy of Inorganic Ventures to provide its customers with a Material Safety Data Sheet for each lot of material supplied, since lots may vary in composition. For your convenience, we are labeling this MSDS with the expiration date of the lot accompanying this document.

**STABILITY/ EXPIRATION DOCUMENTATION**

**Shelf Life -** The length of time that a properly stored and packaged standard will remain within the specified uncertainty. Shelf life is affected by chemical stability and transpiration issues. Inorganic Ventures' Standard Solutions are chemically stable indefinitely. Transpiration loss is linear with time and limits the time a standard can be used with confidence. The smaller the bottle the higher the rate of transpiration. Inorganic Ventures' studies indicate that the shelf life of our 500 mL bottle is 4 years and the shelf life of our 125 mL bottle is 21 months.

**Expiration Date -** The date after which a standard solution should not be used. A one year expiration date is recommended by most state and federal regulatory agencies. Transpiration issues and repeated use of solutions over a one year period may adversely affect the integrity of the standard.

**PACKAGING DOCUMENTATION**

Purified acid, 18 megohm double deionized water that has been filtered through a 0.2  $\mu$ m filter and in-house procedure IV-PACK-001 is used to clean all bottles. Contact us for technical information relating to contamination issues in packaging materials.

**GLASSWARE CALIBRATION**

In-house procedure 3-QC-002 is used to calibrate all Class A Glassware used in the manufacture and quality control of Custom Grade Standards.

**BALANCE CALIBRATION**

All balances are checked daily using in-house procedure number 6-IMM-001. The weights used for testing are annually compared to Gerhart Scale Corporation's master weights and are traceable to the National Institute of Standards and Technology (NIST). The NIST Traceability numbers are 428359B and 454678. The NIST test number is 822/260017-98.

All analytical balances are calibrated every 4 months by Gerhart Scale Corp. of South Amboy. The balances are calibrated with a class 1 analytical weight set. These weights are tested annually by a NIST / NVLAP accredited calibration lab. The NIST test number is 822/260017-8.

**THERMOMETER CALIBRATION**

The thermometers used in the determination of the final densities are calibrated vs standard thermometer No. 903-2680 which was certified in accordance with the procedures outlined by ASTM E77-87 and NIST Monograph 150 using NIST Test Nos. and Std Nos.: 769543, 217368/769543, 217368/P14452, 176240/P14452, 176240. The in-house procedure No. is 2-QC-001. Thermometers which are not calibrated vs standard thermometer No. 903-2680 are traceable to NIST Identification Nos. 92564, 119016, 471047 and NIST test report Nos. 811/258522, 811/2557078, and 236090.

**TECHNICAL SUPPORT**

All customers are encouraged to contact us for technical support for the proper use of our products.

TEL 1-800-569-6799

FAX 1-732-901-1903

E-MAIL [info@inorganicventures.com](mailto:info@inorganicventures.com)

**Certification Date:** November 04, 2005

**Prepared By:**

*Deborah Maida*

**Expiration Date:**

**Approved By:**

*Katalin Ke*

**Certifying Officer:**

*Paul R. Gaines*

**Anexo 7:** “Resultados de la determinación de cromo hexavalente en descargas de aguas residuales de una curtiembre”.

<b>Cr (VI) Muestra</b>	<b>Dilución</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Resultado (mg/L)</b>	<b>Error (%)</b>	<b>Promedio (mg/L)</b>	<b>Observaciones</b>
1	200	0,014	0,278	55,6	6,30	52,3	
	200	0,013	0,251	50,2			
	200	0,014	0,255	51			
2	200	0,018	0,313	62,6	3,60	64,9	
	200	0,018	0,331	66,2			
	200	0,018	0,33	66			
3	200	0,016	0,279	55,8	3,6	57,9	
	200	0,016	0,292	58,4			
	200	0,017	0,298	59,6			
4	200	0,036	0,657	131,4	2,18	135,2	
	200	0,036	0,680	136			Reproducibilidad
	200	0,037	0,691	138,2			
5	200	0,034	0,622	124,4	3,4	128,9	
	200	0,035	0,653	130,6			
	200	0,035	0,659	131,8			
6	200	0,025	0,457	91,4	2,9	94,2	
	200	0,026	0,483	96,6			
	200	0,024	0,473	94,6			
7	200	0,056	1,043	208,6	3,7	216,7	
	200	0,058	1,093	218,6			
	200	0,059	1,114	222,8			
8	200	0,056	1,063	212,6	2,9	210,1	
	200	0,052	1,068	213,6			Reproducibilidad
	200	0,053	1,02	204			
9	200	0,057	1,073	214,6	0,3	215,3	
	200	0,053	1,08	216			
	200	0,056	1,077	215,4			
10	200	0,052	0,971	194,2	3,6	191,5	
	200	0,05	0,923	184,6			
	200	0,051	0,978	195,6			
11	200	0,03	0,554	110,8	1,17	110,3	
	200	0,027	0,545	109			
	200	0,03	0,556	111,2			
12	200	0,027	0,545	109	2,24	111,5	
	200	0,03	0,563	112,6			Reproducibilidad
	200	0,03	0,564	112,8			
13	200	0,027	0,493	98,6	1,73	97,9	
	200	0,024	0,481	96,2			
	200	0,027	0,495	99			
14	200	0,094	1,927	385,4	1,9	392,9	
	200	0,104	2,029	405,8			
	200	0,094	1,937	387,4			
15	200	0,06	1,223	244,6	1,8	243,3	
	200	0,058	1,194	238,8			
	200	0,064	1,232	246,4			
16	200	0,063	1,212	242,4	1,5	242,5	
	200	0,062	1,194	238,8			Reproducibilidad
	200	0,064	1,231	246,2			

**Anexo 8:** “Resultados de la caracterización de sólidos en descargas de aguas residuales de una curtiembre”.

<b>Sólidos suspendidos</b>					
<b>Muestra</b>	<b>Vol. muestra (mL)</b>	<b>Po (g)</b>	<b>Pf (g)</b>	<b>Peso muestra (g)</b>	<b>Sólidos suspendidos (mg/L)</b>
1	100	0,4531	0,549	0,0959	959
2	100	0,4506	0,628	0,1774	1774
3	100	0,4525	0,8003	0,3478	3478
4	100	0,4515	0,7303	0,2788	2788
5	100	0,4628	0,7542	0,2914	2914
6	100	0,4524	0,9393	0,4869	4869
7	100	0,4507	0,6405	0,1898	1898
8	100	0,4525	0,5754	0,1229	1229
9	100	0,4600	0,7602	0,3002	3002
10	100	0,4632	0,5721	0,1089	1089
11	100	0,4627	0,5401	0,0774	774
12	100	0,4623	0,6084	0,1461	1461
13	50	0,4629	0,6964	0,2335	4670
14	100	0,4620	0,8623	0,4003	4003
15	100	0,4617	0,8141	0,3524	3524
16	100	0,4632	0,7786	0,3154	3114

<b>Sólidos totales</b>					
<b>Muestra</b>	<b>Vol. muestra (mL)</b>	<b>Po (g)</b>	<b>Pf (g)</b>	<b>Peso muestra (g)</b>	<b>Sólidos totales (mg/L)</b>
1	25	76,6166	79,245	2,6283	105132
2	25	78,1150	80,697	2,5816	103264
3	25	76,5826	79,035	2,4527	98108
4	25	77,8380	80,601	2,7628	110512
5	25	77,7710	80,463	2,6924	107696
6	25	77,2365	80,028	2,7911	111644
7	25	77,5880	80,753	3,1650	126600
8	25	63,8180	66,493	2,6748	106992
9	25	61,7042	64,693	2,9892	119568
10	25	71,1221	73,818	2,6963	107852
11	25	55,2172	57,729	2,5117	100468
12	25	64,0905	66,922	2,8311	113244
13	25	66,1454	69,179	3,0340	121360
14	25	75,1616	78,218	3,0563	122252
15	25	71,5801	74,694	3,1142	124568
16	25	64,0915	66,898	2,8060	112240

<b>Sólidos disueltos</b>					
<b>Muestra</b>	<b>Vol. muestra (mL)</b>	<b>Po (g)</b>	<b>Pf (g)</b>	<b>Peso muestra (g)</b>	<b>Sólidos disueltos (mg/L)</b>
<b>1</b>	25	76,6160	79,2199	2,6039	104156
<b>2</b>	25	78,1100	80,6389	2,5289	101156
<b>3</b>	25	76,5821	78,9400	2,3579	94316
<b>4</b>	25	77,8320	80,5174	2,6854	107416
<b>5</b>	25	77,7610	80,3754	2,6144	104576
<b>6</b>	25	77,2352	79,8870	2,6518	106072
<b>7</b>	25	77,5080	80,5940	3,0860	123440
<b>8</b>	25	63,7980	66,4310	2,6330	105320
<b>9</b>	25	61,6942	64,5914	2,8972	115888
<b>10</b>	25	71,1201	73,7784	2,6583	106332
<b>11</b>	25	55,2112	57,6989	2,4877	99508
<b>12</b>	25	64,0745	66,8616	2,7871	111484
<b>13</b>	25	66,1414	69,0384	2,8970	115880
<b>14</b>	25	75,1516	78,1079	2,9563	118252
<b>15</b>	25	71,5610	74,5794	3,0184	120736
<b>16</b>	25	64,0515	66,7725	2,7210	108840

<b>Sólidos sedimentables</b>		
<b>Muestra</b>	<b>Vol. muestra (mL)</b>	<b>Sólidos sedimentables (mg/L)</b>
<b>1</b>	1000	70
<b>2</b>	1000	70
<b>3</b>	1000	100
<b>4</b>	1000	110
<b>5</b>	1000	71
<b>6</b>	1000	450
<b>7</b>	1000	140
<b>8</b>	1000	260
<b>9</b>	1000	450
<b>10</b>	1000	140
<b>11</b>	1000	70
<b>12</b>	1000	130
<b>13</b>	1000	100
<b>14</b>	1000	300
<b>15</b>	1000	350
<b>16</b>	1000	280

