



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS
AGROPECUARIAS**

Título de Tesis

“Recuperación del cromo proveniente de baños residuales de curtido por medio de ultrasonido y empleando diferentes productos alcalinos”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

Ingeniero Agroindustrial

PRESENTA:

Daniela Monserrath Jiménez Sánchez

DIRECTOR:

Dr. Gabriel Aguirre Álvarez

CO DIRECTOR:

Mtra. Graciela Callejas Quijada

REVISORES

Dra. Xóchitl Alejandra Pérez Marroquín

Dra. Gieraldin Campos Lozada

Tulancingo de Bravo Hidalgo, septiembre 2025.



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Agropecuarias

Institute of Agricultural Sciences

Área Académica de Ingeniería Agroindustrial e Ingeniería en Alimentos

Academic Area of Agroindustrial Engineering and Food Engineering

Tulancingo de Bravo, Hidalgo., a 05 de agosto de 2025

Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado

Directora de Administración Escolar de la UAEH

Por este conducto y con fundamento en el Título Cuarto, Capítulo I, Artículo 40 del Reglamento de Titulación, le comunico que el jurado que le fue asignado a la pasante de Licenciatura en Ingeniería Agroindustrial, **Daniela Monserrath Jiménez Sánchez**, quien presenta el trabajo de Tesis denominado **“Recuperación del cromo proveniente de baños residuales de curtido por medio de ultrasonido y empleando diferentes productos alcalinos”**, que después de revisarlo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión de este, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los miembros del jurado:

PRESIDENTE	Dr. Gabriel Aguirre Álvarez
SECRETARIO	M. en C. Graciela Callejas Quijada
VOCAL 1	Dra. Xóchitl Alejandra Pérez Marroquín
VOCAL 2	Dra. Gieraldin Campos Lozada
SUPLENTE 1	Dr. Antonio de Jesús Cenobio Galindo

Sin otro particular por el momento, me despido de usted.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Yair Olovaldo Santiago Sainz
Coordinador nombre del P.E.



Avenida Universidad #133, Col. San Miguel Huatengo,
Santiago Tulantepec de Lugo Guerrero, Hidalgo,
México. C.P. 43775
Teléfono: 7717172000 Ext. 42021
ricardo_navarro@uah.edu.mx

“Amor, Orden y Progreso”



2025



uah.edu.mx

DEDICATORIA

A ti, Valentina, que desde que supe de tu llegada, este proyecto lo hacía por y para ti. Espero que, en algún momento, esto te sirva como impulso y de guía para superarte cada día como mujer, profesionista y persona. Que esto te recuerde siempre que las cosas se logran con perseverancia, disciplina y mucha paciencia. Gracias por ser mi motivación día a día y enseñarme que soy capaz de hacer más de una cosa a la vez. Gracias por regalarme una sonrisa siempre que ya no podía más. Siempre serás mi motor, mi vida. Gracias por enseñarme tanto en tan poco tiempo. Te amo infinitamente, mi corazón.

A mi madre, mi brújula, mi faro: que siempre estuvo presente en cada paso de mi carrera, cada desvelada, derrota y victoria. Gracias por creer en mí y levantarme cuando no podía más. Gracias por escucharme y tenerme paciencia en el trayecto de este. Gracias por ser parte de mi inspiración y estar en cada momento. Te amo infinitamente. Siempre serás clave fundamental de cualquier logro puesto que siempre hemos caminado juntas, gracias por enseñarme tanto.

A mi hermana, mi compañera de aventuras. Gracias por estar día a día apoyando y escuchándome sobre mi carrera y este proyecto. Gracias por emocionarte tanto como yo a lo largo de este camino, espero que esto te sirva de guía para superarte cada vez más. Te amo con todo mi corazón.

A mi padre por ser mi guía, por escucharme y animarme desde el primer día que inició este proceso. Gracias por siempre tener un sinónimo, conector o alguna corrección para mi tesis y lo más importante por estar a una llamada de distancia para escucharme y siempre tener una palabra de aliento. Gracias por inspirarme a siempre querer más. Gracias por inculcarme tantas herramientas las cuales están aquí. Gracias. Te amo, papá.

A mi amuleto de la suerte: Toby, mi fiel compañero de desvelos, derrotas y victorias. Gracias por siempre estar aun cuando la noche se nos hacía eterna. Te amo infinitamente, como te lo prometí desde un principio, esto es tuyo. Sé que nos volveremos a encontrar.

A ustedes, que desde el cielo me ven, gracias por guiarme por el camino correcto y darme fortaleza en cada paso de este proceso. Gracias por siempre reconfortarme cuando volteo al cielo, esto es suyo con amor inmenso. Sé que nos volveremos a encontrar.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por guiarme siempre en mi camino, por darme la fortaleza, paciencia y amor en este proceso.

A Isaac, mi mejor amigo, que estuvo ayudándome a recordar clases de química y bioquímica y haciéndome compañía en este proceso. Gracias por tus empujoncitos. ¿Te acuerdas de nuestra promesa? Lo logramos, terminamos juntos la carrera.

A la Dra. Xóchitl Alejandra Pérez Marroquín por siempre estar, por su apoyo incondicional, sabiduría, tiempo, risas y su gran amistad. Gracias por hacer más ameno el tiempo en el laboratorio, ojalá volvamos a compartir área de investigación. Gracias por enseñarme tantos trucos.

A la Dra. Gieraldin Campos Lozada, gracias por siempre tener un consejo y amenizar el tiempo en el laboratorio con preguntas al azar, gracias por las risas.

A la Dra. Graciela Callejas Quijadas por su apoyo y tiempo a lo largo de este proceso.

Al Dr. Gabriel Aguirre Álvarez por darme la oportunidad de hacer esta investigación y permitirme aprender más.

A las personas que han compartido su amistad y tiempo conmigo durante este camino, por su confianza, ánimo, amor y risas. Gracias por su apoyo incondicional en esto.

ÍNDICE GENERAL

ABREVIATURAS.....	x
RESUMEN	1
1 INTRODUCCIÓN	5
2 ANTECEDENTES	6
3 JUSTIFICACIÓN	7
4 MARCO TEÓRICO	8
4.1 La industria del cuero.....	8
4.2 Composición de la piel.....	8
4.3 Etapas del curtido	10
4.4 Recepción de pieles.....	10
4.4.1 Lavado.....	10
4.4.2 Remojo	11
4.4.3 Pelambre	11
4.4.4 Descarne	11
4.4.5 Dividido.....	12
4.4.6 Desencalado.....	12
4.4.7 Rendido	12
4.4.8 Piquel.....	12
4.4.9 Curtido	13
4.4.10 Recurtido	13
4.4.11 Neutralizado.....	13

4.4.12	Engrase	13
4.4.13	Teñido.....	14
4.5	Tipos de curtido	14
4.6	Contaminación proveniente de la industria curtiembre	16
4.6.1	Contaminación en el agua	18
4.6.2	Contaminación en alcantarillas	18
4.7	Curtido al Cromo	18
4.7.1	Generalidades del Cromo	19
4.8	Uso del cromo en la industria curtidora.....	20
4.9	Aguas residuales provenientes del proceso de curtido	21
4.10	Tecnologías para la remoción del Cromo y su posible reutilización.....	22
5	OBJETIVOS	23
5.1	OBJETIVO GENERAL	23
5.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
6	HIPÓTESIS	24
7	MATERIALES Y MÉTODOS	25
7.1	Obtención del agua residual	25
7.2	Filtración de la muestra.....	25
7.3	Determinación de pH	25
7.4	Determinación de color	25
7.5	Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	27
7.6	Precipitación del Cromo	28
7.7	Método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI)	28
7.7.1	Método tradicional	30

7.8	Determinación de Óxido de cromo.....	31
8	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	33
8.1	Determinación de pH	33
8.2	Determinación de parámetros de color	35
8.3	Determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO)	36
8.4	Cuantificación de cromo en método tradicional (MT) y método de ultrasonido de alta intensidad (MUI).....	38
8.4.1	Comparación de los tiempos evaluados en el contenido de cromo utilizando AP (NaOH y Cal) mediante los métodos MUI y MT	39
8.4.2	Comparación de métodos de precipitación de cromo empleando MT y MUI	40
8.4.2.1	Método de ultrasonido de alta intensidad (MUI)	41
8.4.2.2	Método tradicional (MT).....	43
8.4.2.3	Contenido de cromo por método tradicional (MT) y método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI) empleando Cal.....	45
8.4.2.4	Contenido de cromo por método tradicional (MT) y método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI) empleando NaOH	48
9	CONCLUSIONES	50
10	BIBLIOGRAFÍA.....	51

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los tipos de curtido. Tomado y modificado de: Adzet (1995).....	16
Tabla 2. Agentes químicos utilizados en el proceso de curtido. Tomado de: Aguirre-Alvarez (2023).....	19
Tabla 3. Parámetros de color del baño residual evaluados previo al proceso de precipitación.	36
Tabla 4. Absorbancia de las muestras disueltas a 500 ppm del baño residual inicial previo al proceso de curtido.	36
Tabla 5. Demanda química de oxígeno (DQO) del baño residual de la etapa de curtido.	38
Tabla 6. Tiempo de monitoreo evaluados empleando los AP (NaOH y Cal) en los métodos (MUAI, MT) con respecto al contenido de cromo.	39
Tabla 7. Comparación del contenido de cromo entre los métodos MUAI y MT. ...	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema transversal de la piel. Los componentes principales: epidermis, dermis e hipodermis. Adaptado y tomado de: Callejas-Quijada <i>et al.</i> (2023).....	9
Figura 2. Diagrama de los tipos de curtido. Tomado y modificado de Bienkiewicz (1983).....	15
Figura 3. Espacio CIELAB . Tomado de: Konica, (2022).....	26
Figura 4. a) Colorímetro y b) caja petri con muestra de agua residual.	26
Figura 5. Diagrama de flujo de la precipitación con NaOH y cal por método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI).	29
Figura 6. Diagrama de proceso de precipitación de cromo por método tradicional (MT).....	30
Figura 7. Medición de pH en las muestras de baño residual en un potenciómetro Marca Hanna, Modelo H12211.....	33
Figura 8. Concentración de cromo en solución sobrenadante. Tomado de: Esmaeili (2005).....	34
Figura 9. Curva estándar de biftalato de potasio con concentraciones de 0-1400 mg/L obtenida de la demanda química de oxígeno (DQO).	37
Figura 10. Comparación de agentes precipitantes (AP) con respecto al contenido de cromo del método de ultrasonido de alta intensidad (MUAI) empleando Cal y NaOH en diferentes tiempos (2, 12, 24, 48 y 72 h). Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.	42
Figura 11. Comparación de agentes precipitantes (AP) con respecto al contenido de cromo del método tradicional (MT) empleando Cal y NaOH en diferentes tiempos (2, 12, 24, 48 y 72 h). Diferentes letras representan diferencias significativas con un	

nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.....	44
Figura 12. Interacción de agentes precipitantes con las muestras de cromo del método tradicional (MT).	45
Figura 13. Comparación de contenido de cromo empleando método tradicional (MT) y método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI) empleando cal como agente alcalino en diferentes tiempos (2, 12, 24, 48 y 72 h). Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.	47
Figura 14. Contenido de cromo por método tradicional empleando NaOH como agente precipitante en diferentes tiempos (2, 12, 24, 48 y 72 h). Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.....	49

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
AP	Agentes precipitantes
Cr	Cromo
Ca (OH) ₂	Hidróxido de Calcio
Cr (OH) SO ₄	Sulfato básico de Cromo
DQO	Demanda Química de Oxígeno
K ₂ CrO ₄	Cromato de Potasio
MT	Método tradicional
MUAI	Método de ultrasonido de alta intensidad
NaCrO ₄	Cromato de Sodio
NaOH	Hidróxido de Sodio
Cal	Hidróxido de calcio (cal apagada)

RESUMEN

Dada la importancia de la reutilización de cromo para reducir la cantidad de residuos en el curtido de pieles, se han dedicado numerosos esfuerzos a la recuperación o reducción del Cr_2O_3 de las aguas residuales del curtido. Los métodos empleados incluyen; reciclaje directo, floculación, precipitación química, intercambio iónico, electrólisis y separación por membranas (Zhen-Ren, Guangming, Jiande, and Xiudong (2006). La precipitación química es la más utilizada debido a su simplicidad, flexibilidad operativa y capacidad de recuperar el cromo. Sin embargo, este método podría mejorarse empleando ultrasonido de alta intensidad. Se filtraron 25 L de baños residuales obtenidos de la etapa de basificado del taller de cuero en ICAP, se obtuvo pH inicial de 3.85-3.20 y pH final de 12. Se determinó color de los baños residuales obteniendo para el parámetro L^* : 44.23, a^* 1.00 y b^* -1.70 estas coordenadas asemejan al color verde petróleo, después de agregar agente precipitante (AP) se obtuvo un color final azul marino grisáceo. Se analizó la DQO, los valores que se obtuvieron fueron de 500ppm lo que la norma de mexicana (NMX-AA-030/QSCFI-2012) a prueba que se encuentra dentro del rango de estos residuos ya que no debe de exceder de 1000–2500 mg/L O_2 . De los métodos desarrollados: método tradicional (MT) y método por ultrasonido de alta intensidad (MUI); se emplearon agentes precipitantes, en donde se analizaron 42 muestras divididos en tiempos determinados. En la precipitación con ultrasonido de alta intensidad se observó que este favoreció la precipitación del baño residual al hacer que se sedimentara una mayor cantidad de cromo, pudiendo argumentar que por cada medio litro de baño residual de cromo se emplearon 52.5 mL esto indica que se utilizaron 104 mL por cada litro de baño residual. En el caso de la cal como agente precipitante implica utilizarlo de manera directa lo cual generaría un mayor consumo del reactivo, además de interferir en la pureza del cromo cuando se saque la torta para su posterior reutilización.

Palabras clave: Precipitación, método tradicional (MT), método ultrasonido de alta intensidad (MUAI), cal (hidróxido de calcio), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Cromo.

ABSTRACT

Given the importance of chromium reuse to reduce the amount of waste in leather tanning, numerous efforts have been devoted to recovering or reducing Cr_2O_3 from tanning wastewater. Methods employed include: direct recycling, flocculation, chemical precipitation, ion exchange, electrolysis and membrane separation (Guo, Zhang et al. (2006). Chemical precipitation is the most widely used due to its simplicity, operational flexibility and ability to recover chromium. However, this method could be improved by using high intensity ultrasound. 25 L of residual baths obtained from the basifying stage of the leather workshop in ICAP were filtered, an initial pH of 3.85-3.20 and a final pH of 12 were obtained. The color of the residual baths was determined, obtaining for the parameter L^* : 44.23, a^* 1.00 and b^* -1.70 these coordinates resemble the color of petroleum green, after adding AP a final grayish navy-blue color was obtained. The COD was analyzed, the values obtained were 500 ppm which the Mexican standard (NMX-AA-030 / QSCFI-2012) proves that it is within the range of these residues since it should not exceed 1000–2500 mg/L O_2 .

Of the methods developed: traditional method and high-intensity ultrasound method; precipitating agents were used, where 42 samples were analyzed divided into specific times. In the high-intensity ultrasound precipitation, it was observed that this favored the precipitation of the residual bath by causing a greater amount of chromium to settle, being able to argue that for every half liter of residual chromium bath, 52.5 mL were used. This indicates that 104 mL were used for each liter of residual bath. In the case of lime as a precipitating agent, using it directly implies, which would generate greater consumption of the reagent, in addition to interfering with the purity of the chromium when the cake is removed for later reuse. Finally, it was observed that when using MUAI as a precipitation method, the quantified chromium concentration is lower in most cases and that as time goes by, the concentration decreases. NaOH and lime as AP were excellent for both precipitation

processes; however, NaOH is practical and helps to contaminate the cake composition less during the precipitation process.

Keywords: Precipitation, traditional method (MT), high intensity ultrasound method (MUI), lime (calcium hydroxide), Chemical Oxygen Demand (COD), Chromium.

1 INTRODUCCIÓN

En la industria de curtido de pieles se generan grandes cantidades de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica, sólidos y contaminantes específicos tales como cromo, sulfuros y amoníaco. La contaminación de agua por metales pesados es ocasionada por las industrias metalúrgicas, agrícolas, manufactureras y tenerías. Estas generan cada año, millones de toneladas de arsénico, cadmio, cromo, níquel y plomo, estos a lo largo del tiempo generan una amenaza para la salud y la cadena trófica

Uno de los mayores problemas actualmente es la descarga de efluentes industriales en cuerpos de agua debido a los efectos nocivos para la salud, las principales fuentes de contaminación de agua por metales provienen de aguas residuales industriales. Actualmente, uno de los principales contaminantes es el cromo (Cr), este se considera nocivo para la salud, en su estado de oxidación +6, siendo el tracto respiratorio el órgano más afectado, este puede causar cáncer de pulmón, perforaciones en el tabique, neumonía o asma. Por otro lado, este con oxidación +3 es esencial para la salud en consumo moderado.

La contaminación de agua por este, se debe a los efluentes industriales no tratados por la industria metalúrgica y el curtido de pieles, cabe mencionar que, aunque los metales pesados se encuentren diluidos, su persistencia en los cuerpos de agua ocasiona que con procesos de biomagnificación su concentración aumenta hasta alcanzar los niveles tóxicos.

Uno de los métodos más utilizados para aminorar este proceso es la eliminación de metales a través de la precipitación en forma de hidróxidos para obtener un pH alcalino. Este proyecto de investigación tuvo como objetivo, desarrollar y comparar dos métodos de precipitación de cromo: ultrasonido de alta intensidad (MUAI) y método tradicional (MT), como una alternativa de rehúso del cromo para aguas residuales del proceso de curtido de piel

2 ANTECEDENTES

Los inicios de la curtiduría en México fueron en el estado de León, Guanajuato en el siglo XVII, cuando la ciudad aún era una Villa, fue en esta que los curtidores comenzaron a formar su gremio y a expandirse, para la década de 1700 la ciudad ya contaba con 600 tenerías. Una vez que esta empezó a evolucionar y perfeccionarse, los pobladores del estado de Puebla hicieron más eficiente el proceso involucrando el “curtido al cromo”.

Al paso de fue evolucionando, el problema de contaminación se fue agravando ya que las tenerías realizan descargas de residuos en áreas donde no se permite, provocando así la complicación de saneamiento de agua contaminadas con químicos (Fúnez, 2023). Estos efluentes contienen un alto porcentaje de materia orgánica, compuestos de nitrógeno, sulfuro, pH's elevados, sólidos suspendidos y compuestos de cromo. De manera general, en la ciudad de León, Guanajuato se vierten miles de efluentes en el Río Turbio, generando problemas de contaminación además de incumplimiento de la ley de aguas nacionales (Art. 29 Bis) por verter aguas sin tratamiento, provocando así la concentración de gases nocivos como: hidrógeno sulfurado, dióxido de carbono y metano (H. Baltazar Campos, 2020). Así mismo, la Cámara de la Industria de la Curtiduría de Guanajuato (Cicur) estima que, el total de agua reutilizada por las empresas registradas es del 35%. Cabe mencionar que, no todas las industrias dedicadas a este rubro son agremiadas ocasionando así, mayor contaminación puesto que, no se lleva registro de sus efluentes (Fúnez, 2023). En el año 2023, SAPAL (Sistema de Agua Potable y Alcantarillado de León) clausuró 5 tenerías ya que estas no cumplieron con el artículo 283 del reglamento de servicio de agua potable. Este dice que a través de las unidades competentes se debe comprobar el cumplimiento de las disposiciones legales, así como normas reglamentarias que le competen además de llevar a cabo visitas de inspección.

3 JUSTIFICACIÓN

Entre las ocupaciones laborales con mayor número de trabajadores es la industria del cuero, que representa una de las principales actividades económicas a nivel mundial involucrando personal como operadores de máquinas en el tratamiento del cuero, piel y la elaboración de calzado, zapateros artesanales y trabajadores de apoyo en la industria textil y del zapato.

La industria en México se ha desarrollado con el pasar de los años ya que, de acuerdo con las estadísticas, en el año 2022 se registró que la entidad federativa con mayor índice de venta a nivel internacional en México fue Guanajuato y los principales destinos de estas exportaciones fueron: China, Estados Unidos, El Salvador, Italia y Turquía (COFOCE, 2024).

Cabe mencionar que en esta manufactura el promedio para procesar 1 tonelada de cuero (mojado), consume 50 kg de sal de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ de los cuales 30-40% no reacciona con la piel, A esto no se le da otro uso adicional, por tal motivo es de suma importancia reciclar y reducir desechos. En la búsqueda de esto, se han originado alternativas para recuperar el Cr III . Ya que se ha detectado un problema en las aguas de la tenería donde estas contienen Cromo VI originando que sean cancerígenas por el contenido del mismo (COFOCE, 2024). El presente proyecto, tiene como objetivo recuperar el Cromo de baños residuales empleando 2 álcalis: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hidróxido de calcio / cal) y NaOH (hidróxido de sodio), como principales agentes precipitantes utilizando el método tradicional y ultrasonido de alta intensidad para evaluar su eficiencia en el proceso de recuperación de Cromo III como alternativa anticontaminante para su posible rehúso en el curtido de pieles en la industria y en proceso artesanales.

4 MARCO TEÓRICO

4.1 La industria del cuero

La industria del cuero es una de las áreas que han crecido con más fuerza con el pasar de los años. En México de acuerdo a estadísticas, las familias invierten en promedio entre el 2.8-26.1% para la adquisición de cualquier producto con base en esta materia prima, ya sea calzado, sombreros, bolsos, entre otros artículos (Perré, 2021).

La actividad en nuestro país son 4 estados principales: Guanajuato, con el 70% esto en la ciudad de León, conocida como “la ciudad del calzado en México”, Jalisco con el 15%, en el Estado de México 5% y un 3% para la Ciudad de México (Perré, 2021).

4.2 Composición de la piel

La piel ya sea humana o animal está compuesta de los componentes, principalmente ésta última es la materia prima para el curtidor, se compone de 3 capas: epidermis, dermis y endodermis, pueden ser observadas en el microscopio a través de un corte trasversal en la piel. Está conformada por: 64% de agua, 2% de grasa, 33% de proteína: (la mayoría de estas son 95% de colágeno y 5 % de elastina, albumina, globulina y queratina) y 1% de otras sustancias (Callejas-Quijada, Escobar-Chávez. José Juan, Campos-Lozada , Pérez-Marroquín, & Aguirre-Álvarez, 2023).

La Figura 1, muestra un esquema del corte transversal de la piel desde el punto de vista histológico:

- **Epidermis:** Esta capa se encuentra en la parte superficial del tejido además que siempre está en renovación continúa además que no presenta vasos sanguíneos ni linfáticos.
- **Dermis:** Esta es compuesta por fibras colágenas, histiocitos, fibroцитos (productores de fibra colágeno). Es constituida por 90% de proteínas, el mayor porcentaje es de fibras de colágeno y fibras elásticas.
- **Tejido subcutáneo o endodermis:** Este constituye el 15% del espesor total de piel y es retirado durante el proceso de descarnado. En el proceso de curtido la piel se procesa con reactivos químicos evitando la putrefacción de la misma, durante este se le añaden curtientes como sulfato básico de cromo ($Cr(OH)SO_4$) esto genera la creación de enlaces químicos covalentes coordinados entre el cromo y la piel.

Una vez absorbido en la piel esta se transforma en cuero y adquiere propiedades como resistencia a la temperatura y humedad.

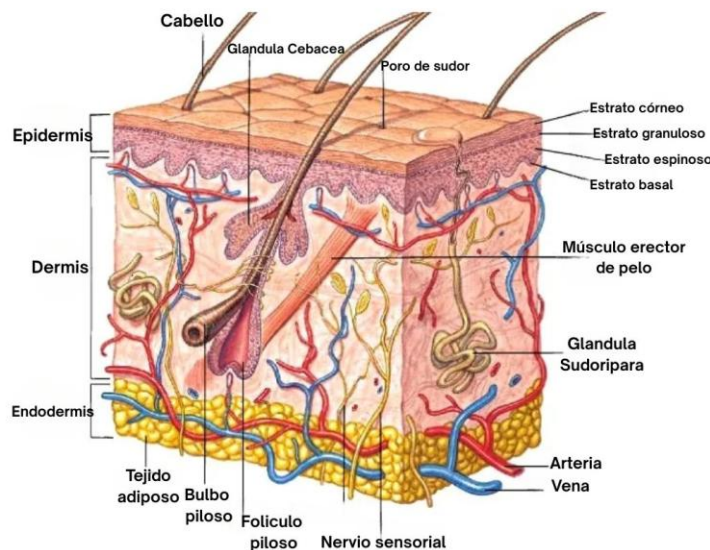


Figura 1. Esquema transversal de la piel. Los componentes principales: epidermis, dermis e hipodermis. Adaptado y tomado de: Callejas-Quijada *et al.* (2023).

4.3 Etapas del curtido

Se denomina piel o cuero al tejido que recubre todo el cuerpo de los animales. Esta tiene la habilidad de actuar como reguladora de temperatura del cuerpo y además por sus glándulas cumple funciones secretorias y excretorias. El grosor es definido por la edad y especie de los animales, esta se encuentra unida a la parte subyacente a las capas del tejido subcutáneo. El proceso de curtido se divide en 4 etapas generales:

La primera etapa se llama Ribera; la piel llega fresca o conservada para retirar los componentes sólidos que no serán transformados (estiércol, pelo, endodermis). La segunda etapa consiste en el proceso de piquel curtido y basificado. La tercera etapa es el acabado en húmedo: RTE (recurtido, teñido y engrase) en esta se dan las propiedades específicas a la piel; la última etapa es acabado en seco: se dan al cuero las propiedades que requiera el artículo final como color, brillo, tono, grabado (Montoya -Murillo 2021).

4.4 Recepción de pieles

Las pieles llegan a la industria, usualmente se reciben apiladas por lotes, estas son admitidas después de verificar que no vengán contaminadas, rotas o en estado de putrefacción, para esto se utilizan normalmente dos tipos de métodos de conservación. El primer método es el de salazón, consiste en sumergir la piel en grandes cantidades de sal provocando así la absorción del agua además de inhibir la acción bacteriana. Y el segundo método es el “secado al aire” este consiste en secar las pieles en un bastidor en un lugar donde este parcialmente sombreado u obscuro, esto genera cueros finos y duros (Adzet, 1995).

4.4.1 Lavado

Consiste en agregar agua en el tambor sin ningún químico esto con el fin de eliminar estiércol, sangre, sal, lodo, entre otros residuos. Este se puede realizar en tinajas

agitadas por medio de paletas, estas deben girar alrededor de 10 y 15 rpm (Adzet, 1995).

4.4.2 Remojo

Una vez recibida la materia prima ya sea, en método de salado o secado se debe hacer una serie de pasos para poder transformarlas en cuero. El remojo consiste en agregar las pieles a un bombo de peletería¹ con agua y tensoactivos². Este depende del tipo de piel, suciedad del pelo o lana. Se acostumbra a regular el agua entre 18° a 25°C, además las temperaturas altas favorecen la acción de remojo y precisan un control constante para evitar un crecimiento bacteriano. Los tensoactivos que se añaden varían dependiendo el tipo de piel, ya que, pieles menos grasas y sucias utilizan menores cantidades de tensoactivos y las más grasas y sucias es lo contrario (Adzet, 1995).

4.4.3 Pelambre

Esta es una operación que hace un ataque químico para eliminar el pelo y la epidermis; utilizando sulfuros, sodio y cal además que este siempre debe de estar en constante agitación (Adzet, 1995).

4.4.4 Descarne

Esta operación puede ser mecánica o manual; se encarga de eliminar los excesos de carne y grasa que han quedado adheridos a la piel después del desuello. Manualmente se lleva a cabo sobre una mesa o un caballete estirando la piel (previamente reblandecida) y haciéndole pasar un cuchillo afilando eliminando los residuos sólidos y mecánicamente se realiza con una descarnadora, esta posee cuchillas en espiral separando así el tejido adiposo y los restos del musculo produciendo una piel uniforme (Adzet, 1995).

¹ Industria dedicada a elaborar indumentarias a partir de cuero y piel de animales.

² Sustancias que modifican las fuerzas de atracción entre moléculas de una sustancia líquida y un sólido.

4.4.5 Dividido

Esta operación consiste en separar la piel en dos capas: flor y carnaza mediante una cuchilla sin fin. Se puede realizar antes del pelambre haciendo así dividido en tripa o después de curtir consiguiendo así dividido en cromo. El dividido en tripa se caracteriza por conseguir un lado más delgado, el de la flor esto para que sea más fácil la penetración de los químicos más fácilmente. Se logra una mejor calidad en el cuero y existe una menor probabilidad al encogimiento. El dividido en cromo, tiene mayor grosor además de requerir menos tiempo en el proceso (20-25 min) obteniendo un resultado de 200 pieles en el tiempo estimado (Adzet, 1995).

4.4.6 Desencalado

Este es un proceso en donde se lava la piel para remover cal y sulfuro, utilizando sustancias químicas como son: ácidos orgánicos, sales de amonio, bisulfito de sodio, entre otros (Adzet, 1995).

4.4.7 Rendido

En esta operación consiste en eliminar las proteínas interfibrilares. Se favorece el aflojamiento de las fibras de colágeno, cabe mencionar que cuanto más suave deba ser el cuero más intenso será la intensidad del rendido (Adzet, 1995).

4.4.8 Piquel

Esta operación se lleva a cabo para conseguir la abertura en la piel además de evitar el hinchamiento de la misma. En este proceso se utiliza ácido sulfúrico y sal común. Estas se sumergen durante una hora y media después de esto se retira y se dejan escurrir durante 24 horas sobre caballetes o alguna superficie plana que permita gotear el agua. Además, en este proceso el ácido fórmico es empleado por los resultados que genera, ya que este no provoca alteraciones sobre la flor del cuero. En esta etapa es sumamente importante tener un control sobre la penetración en la piel por eso, es aconsejable que se lleve a cabo un control visual mediante

rojo de metilo o algún otro tipo de indicador, este debe aplicar en un corte hecho en la piel en la parte más gruesa puesto que la manera en la que se distribuya el espesor tendrá influencia directa sobre la etapa siguiente al proceso (Adzet, 1995).

4.4.9 Curtido

Por definición este es la transformación de cualquier piel en cuero, esto puede hacerse utilizando curtientes vegetales, sales de cromo, alumbre, circonio, entre otros. El curtido vegetal se emplea a las pieles de bovinos destinados a la producción de suelas de calzado y el curtido con minerales se utiliza cuando se desea obtener cueros muy flexibles delgados y suaves (Adzet, 1995).

4.4.10 Recurtido

En esta etapa del proceso sirve para determinar la calidad del cuero neutralizado, en este se hace un tratamiento del mismo con uno o más productos químicos para finalizar el proceso de curtido. Cabe mencionar que es una de las etapas más importantes ya que influye directamente en el engrase y teñido esto define las características del producto final (Adzet, 1995).

4.4.11 Neutralizado

En esta etapa del proceso el cuero se encuentra curtido y al cromo, este hace una compensación de pH; cabe mencionar que el proceso es diferente para cada tipo de cuero que se fabrica (Adzet, 1995).

4.4.12 Engrase

Esta operación consiste en lubricar las fibras de la piel y brindarle características de suavidad, tacto, elongación (Adzet, 1995).

4.4.13 Teñido

En esta etapa del proceso se debe conseguir un resultado favorable a manera de que la tinta sea absorbida por las pieles curtidas y además que este en un estado de absorción tal que no elimine la tinta con el primer lavado y este perdure (Adzet, 1995).

4.5 Tipos de curtido

A lo largo de la historia del curtido en México, se han llevado a cabo mejoras en el proceso para hacerlo más eficiente. Los primeros curtientes que llegaron a México fueron los taninos, estos provienen del medio ambiente esto se usó hasta principios de los años noventa, en este periodo fue cuando se inició el uso de las sales de cromo.

- **Curtido en taninos:** el método más antiguo y delicado es uno de los más utilizados por artesanos. Estos dejan la piel a curtir en hojas, madera y cortezas, cabe mencionar que este proceso demanda una gran cantidad de tiempo ya que si no se destina el tiempo y atención suficiente en el curtido la piel no se curtirá de manera exitosa causando su putrefacción (LeatherNaturaly, 2023).
- **Curtido en aluminio:** es una de las técnicas más antiguas que aunque no era de las técnicas más estables actualmente se combina con sales de cromo o vegetal para conseguir una estabilidad en la piel (LeatherNaturaly, 2023).
- **Curtido en cromo:** Considerado uno de los mejores procesos en la industria por ser eficaz, rápido y económico además de que la piel gana características como elasticidad, permeabilidad y color (LeatherNaturaly, 2023).

En la Figura 2, se muestran los diferentes tipos de curtidos: estos son los más usados en la industria curtiente en México. Cabe mencionar que se utilizan dependiendo el acabado que se requiera del cuero, ya que en base al curtiente es el resultado del mismo. Además, su uso se ve condicionado por sus características. Por otro lado, el curtiente más utilizado a nivel mundial de estos es el cromo, con un porcentaje del 80% de empleo, debido a su alto nivel de curtición además de su costo accesible, a diferencia de los taninos que estos, no son de bajo precio y su proceso demora aproximadamente 60 días. Esto se puede notar en el diagrama a continuación donde se dividen los tipos de curtido, estos son los 3 principales métodos de curtido en la industria (MENACHO, 2023).

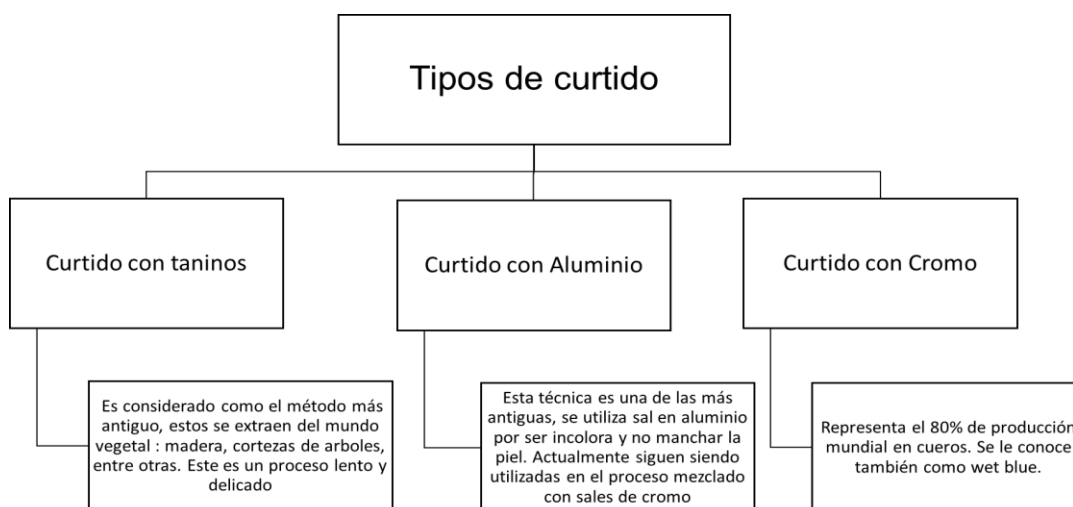


Figura 2. Diagrama de los tipos de curtido. Tomado y modificado de Bienkiewicz (1983).

En la Tabla 1, se describen algunas ventajas y desventajas sobre los diferentes tipos de curtidos, los cuales presentan diferentes características dependiendo la necesidad de la piel y del curtidor, es decir, el presupuesto, tiempo y temperatura determinará totalmente el tipo de base que se usará.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los tipos de curtido. Tomado y modificado de: Adzet (1995).

Tipos de curtidos		
Curtido	Ventajas	Desventajas
Curtido con tanino	Su uso es sostenible en el medio ambiente No plantea riesgo en la salud Aporta mayor intensidad de color en la piel.	Es un proceso muy lento. Su costo es elevado No resulta un cuero flexible.
Curtido con cromo	Brinda elasticidad y permeabilidad a la piel. El tiempo de proceso es menor. Tiene un costo accesible	Es altamente contaminante. No posee demasiada resistencia a las condiciones externas ambientales.
Curtido con aluminio	Brinda más suavidad Soporta temperaturas de 70°C	Inestabilidad en el proceso Su costo es no es accesible Requiere más cuidados

4.6 Contaminación proveniente de la industria curtiembre

En el proceso de curtido se necesita alrededor de 500 kg de productos químicos para procesar una tonelada de cuero crudo, alrededor del 85% de estos no son aprovechados causando grandes volúmenes de contaminación de residuos sólidos o efluentes líquidos mezclando soluciones orgánicos e inorgánicos. Los componentes de estos residuos contaminantes pueden ser pelo, pedazos de piel, carne, sangre, estiércol, sal común, sales de cromo, sulfuros; entre otros. Los desechos líquidos son los de mayor importancia ya que generan una gran cantidad de lodo residual³.

³ Lodo residual: Residuo contaminante, proveniente del proceso de tratamiento de residuos urbanos.

Los lodos se dividen en: orgánicos, estos se producen de la piel o de materiales empleados en el curtido en cambio los inorgánicos contienen sales insolubles como son cromo en forma de hidróxido además de aluminio, calcio, hierro, ácidos y sulfuros (Ambiente, 1999).

Las emisiones de sulfuro provenientes del pelambre además de las de amoníaco y vapores de solventes que proceden del desencalado y de la etapa de acabado; son fuentes importantes de producción de olores que podrían eliminarse mediante un buen control de las operaciones de la industria. El ácido sulfhídrico en cuanto a toxicidad es similar a la del ácido cianhídrico, este es el resultado del sulfuro utilizado en el pelambre. Este provoca que, a partir de 50 ppm, en las células receptoras del olfato causa efecto narcotizante además que arriba de 100 ppm causa la muerte (MS, 2020).

4.6.1 Contaminación en el agua

Cuando las aguas residuales son desechadas en un cuerpo acuífero este disminuye significativamente su uso como agua potable o de riego además de limitar la vida marina, ya que los líquidos vertidos son altamente contaminantes y estos demandan más oxígeno provocando la muerte de los peces (Alvarez, Maldonado, Gerth, & Kuschik, 2004).

4.6.2 Contaminación en alcantarillas

Los efluentes residuales vertidos en el sistema de alcantarillado contienen sulfuros y sulfatos, estos aceleran el deterioro de materiales de concreto o cemento lo mismo ocurre cuando estos llevan residuos de cromo y son desechados sin un previo tratamiento generando una drástica disminución de oxígeno disuelto en estas aguas residuales (Alvarez et al., 2004).

4.7 Curtido al Cromo

En la actualidad las sales de cromo son muy empleadas para el proceso de curtido ya sea parcial o total. Este método curtiente ha sido utilizado por más de un siglo, ya que demanda menor gasto económico además de que este proceso termina entre 8 y 6 horas. En México el curtido al cromo es el método más utilizado alrededor del 80% de las industrias curtidoras lo usan y solo 20% con taninos vegetales en León, Guanajuato-México (Adzet, 1995; Alvarez et al., 2004).

Al utilizar este elemento genera un curtido más uniforme y rápido además de, hidrolizar a las proteínas fácilmente y proporcionar elasticidad y resistencia a las altas temperaturas. En la etapa del piquelado es donde se agrega el cromo, en esta la piel esta con un pH de 8.3 a 8.5 y lo que se requiere es bajarlo de 1.5 a 3.5 dependiendo del producto que se requiera terminar. Se le agrega este elemento hacer una interrupción definida del efecto enzimático del rendido ya que, este provoca que el cuero sea resistente al ataque microbiano y a las altas temperaturas (Lacerca M, 2018).

Por otra parte, en esta parte del proceso se utilizan diferentes reactivos para poder curtila parcial o totalmente y estos se agregan dependiendo del peso de las pieles. En la Tabla 2, se muestran los agentes químicos utilizados junto con su porcentaje de uso.

Tabla 2. Agentes químicos utilizados en el proceso de curtido. Tomado de: Aguirre-Alvarez (2023).

Producto	Cantidad
Sulfato básico de Cromo	6.00 - 8.00%
Carbonato de sodio	0.80 – 1.20 %
Bicarbonato de sodio	1.50 – 1-80 %
Óxido de magnesio	0.30 – 0. 50

4.7.1 Generalidades del Cromo

El cromo es un elemento de la tabla periódica posicionado en el lugar número 24, en el grupo seis. Este es de un color plateado y tiene un peso atómico de 51.1 uma⁴ y una densidad de 7.19 g/mL. Además, este se considera uno de los elementos más abundantes en la tierra (el séptimo). Fue descubierto por primera vez en 1766 en el plomo rojo de Siberia, pero no fue hasta 1798 que Louis Vaquelin aisló el metal calentando el óxido con carbón y le llamó Chromium, que se deriva de “chroma” que significa color (Lacerca M, 2018).

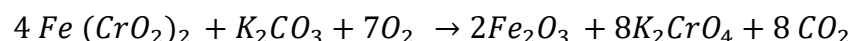
Se encuentra en el medio ambiente en rocas, animales, plantas y suelo además se presenta en forma de líquido, sólido o gas, los tipos más comunes son el cromo (0), cromo (III) y cromo (IV). Este no se encuentra en su estado puro sino en un compuesto llamado Cromita ($FeCr_2O_4$), que se aloja en rocas con diferentes tipos de metales, una vez que es extraída esta con el mineral es sometida a un proceso

⁴ Uma: unidad de masa atómica.

de electrolisis⁵ . Esta es un mineral cuyas minas se explotan en países como Turquía, India y Grecia (Lacerca M, 2018).

De ella se obtienen dos tipos de cromatos⁶ : Cromato de potasio (K_2CrO_4) y Cromato de sodio ($NaCrO_4$) , estos se producen pulverizando el mineral de cromita mezclado con potasa y piedra caliza después se calcina en hornos especiales.

En la reacción química el hierro de la cromita se oxida y forma óxido férrico y el crómico pasa de óxido crómico a anhídrido crómico en el cromato de potasio y se representa de la siguiente forma:



4.8 Uso del cromo en la industria curtidora

En México las empresas curtidoras existen desde el siglo XVII, están ubicadas geográficamente en la zona metropolitana de la ciudad de México y en los estados de Nuevo León, Jalisco y Guanajuato.

En el año 1855 se comenzaron a difundir en el mundo los diferentes métodos de curtido usando sales minerales, esto consiguió reemplazar el uso del extracto vegetal, en México la industria del curtido es una de las más tradicionales ya que, la mayoría iniciaron como negocios familiares es por eso que sus procesos fueron más conservadores hasta que algunos automatizaron sus procesos para hacerlos más eficientes (LeatherNaturaly, 2023).

⁵ Electrólisis: proceso químico que se utiliza electricidad para descomponer una sustancia en sus componentes más básicos.

⁶ Cromatos: sales o ésteres del ácido crómico.

En la actualidad las sales de cromo son empleadas para curtir parcial o totalmente, ya que, este elemento brinda a la piel resistencia a la temperatura y humedad. Una vez absorbido en la piel se transforma en cuero y adquiere las propiedades necesarias para los artículos de venta (LeatherNaturaly, 2023).

4.9 Aguas residuales provenientes del proceso de curtido

Se define como agua residual a aquella que ha sufrido una alteración en sus características físicas, químicas o biológicas por la introducción de contaminantes como residuos sólidos, biológicos, químicos, municipales, industriales, agrícolas etc., afectando así los ecosistemas acuáticos y su entorno (Suárez-Escobar & Agudelo-Valencia, 2014).

Los residuos que son generados en las curtiembres causan daño de manera irreversible en el medio ambiente. Las tenerías no solo afectan el recurso hídrico sino también genera problemas en el alcantarillado además problemas en las redes de acueducto y plantas de tratamiento esto es debido a que las descargas provenientes provocan incrustaciones de carbonato de calcio (Suárez-Escobar & Agudelo-Valencia, 2014). Asimismo, el aire se ve afectado por las virutas de cromo expuestas a altas temperaturas provocando gases de cromo en forma hexavalente, la forma de este elemento más tóxica.

Por otro lado, el pH de estas oscila entre 2.5 y 12.0 lo que daña la vida acuática además de encontrar sulfuros que generan ácido sulfhídrico causan mal olor en bajas concentraciones y de lo contrario se torna tóxico (Ambiente, 1999).

4.10 Tecnologías para la remoción del Cromo y su posible reutilización

Como ha sido mencionado, en la industria del curtido es una de las mayores fuentes de contaminación por cromo (III), debido a las descargas de este que contienen concentraciones que van de 2000 hasta 8000 mg/L esto contamina directamente a los mantos acuíferos, aire, suelo y a su vez, al entorno. Se han realizado diversos estudios donde se ha demostrado que una de las mejores alternativas es la precipitación química como método de remoción del cromo (Ambiente, 1999).

4.8. 1. Precipitación química

La precipitación química es el método más utilizado en las industrias ya que es relativamente sencillo de operar y económico, aunque su mantenimiento es costoso debido a la alta generación de lodos (Caviedes Rubio D, 2015). Por otro lado, con este se pueden remover metales mediante del uso de óxidos o hidróxidos.

4.8.2.1 Precipitación por ultrasonido

El ultrasonido es un conjunto de ondas mecánicas, cuya frecuencia es superior a la percibida por el oído humano ($<16\text{kHz}$), estas ondas viajan por la superficie y del material a una velocidad determinada dependiendo de la naturaleza de este (Santos De La Cruz, 2005).

Estos se dividen por sus frecuencias, siendo el más habitual el de alta frecuencia (100 kHz- 1 MHz) y poca potencia ($<1\text{ W cm}^{-2}$), ya que en estos proyectos se requiere que no se deteriore o modifique la muestra. Las fuentes de ultrasonido disponibles son: los baños de ultrasonido y las sondas (Santos De La Cruz, 2005).

El baño de ultrasonido es el más utilizado por tener un costo más accesible además de trabajar con frecuencias entre los 20 a 40 kHz; por otro lado, las sondas se utilizan para reducir el tiempo de digestión debido a que generan más potencia de salida (Shen et al., 2023)

5 OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Recuperar el cromo de baños residuales mediante el método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI) como alternativa anticontaminante para su posible rehúso en el curtido de pieles.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar las muestras obtenidas de los baños residuales mediante la medición de parámetros iniciales (pH, color, óxido de cromo, DQO) para realizar la precipitación con los agentes precipitantes.
- Desarrollar protocolos de precipitación de cromo: el método tradicional (MT) y ultrasonido de alta intensidad (MAUI) para la dosis óptima de los agentes precipitantes (cal y NaOH) en la recuperación el cromo.
- Comparar el contenido de óxido de cromo de MT y MAUI empleando los agentes precipitantes (cal y NaOH) para determinar el mejor procedimiento de precipitación.

6 HIPÓTESIS

El método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI) es una alternativa de proceso eficiente para la precipitación de cromo y presenta mayor contenido de cromo precipitado que el método tradicional.

7 MATERIALES Y MÉTODOS

7.1 Obtención del agua residual

Para llevar a cabo este proyecto, se recuperaron 25 L de agua residual con cromo obtenidos de la etapa de basificado del Taller de Tecnología del Cuero del Instituto de Ciencias Agropecuarias (ICAP) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México (Aguirre-Alvarez, 2023).

Se obtuvieron después de la etapa del basificado del proceso de curtido que consiste en agregarle bicarbonato para llegar a un pH de 4.1.

7.2 Filtración de la muestra

En el proceso de curtido se desprenden materias como son piel, tejido. Se filtraron 25 L de muestra donde se empleó un colador y 1 m de manta de cielo, esto para mejorar el proceso de filtrado, almacenados en un bidón de plástico.

7.3 Determinación de pH

Los tratamientos se monitorearon midiendo el pH utilizando un potenciómetro previamente calibrado (HANNA Instruments, Modelo HI 2210; Limena, Italy). Se tomaron muestras de 10 mL previamente filtradas para posteriormente evaluar el nivel de acidez o basicidad (Alvarez et al., 2004).

7.4 Determinación de color

El espacio de color $L^* a^* b^*$, también conocido como CIELAB y se utiliza para relacionar los valores numéricos de color con la apreciación visual humana. Este se puede observar en la Figura 3, donde se muestran los rangos de color (Alvarez et al., 2004).

El color de las muestras fue evaluado mediante un colorímetro marca Konikca Minolta, usando la escala CIELAB. La cual se muestra en la Figura 3. Para este se utilizó un fondo blanco y cajas Petri para depositar la muestra blanco para evitar problemas con el haz de luz.

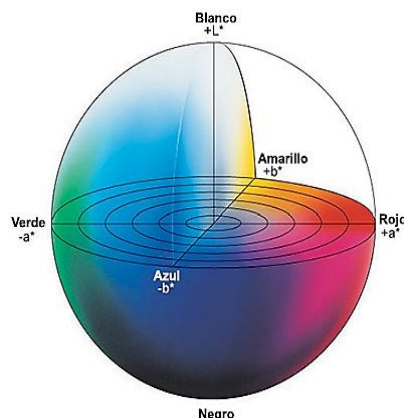


Figura 3. Espacio CIELAB]]. Tomado de: Konica, (2022).

La determinación de color se realizó con el colorímetro, previamente calibrado en una superficie plana. Se seleccionó la zona a determinar. Se realizaron 3 repeticiones ya que dependiendo la zona de la muestra puede cambiar el haz de la luz o el brillo de la muestra. En la Figura 4, se muestra el colorímetro empleado en agua residual junto con la caja petri con la alícuota de cromo.

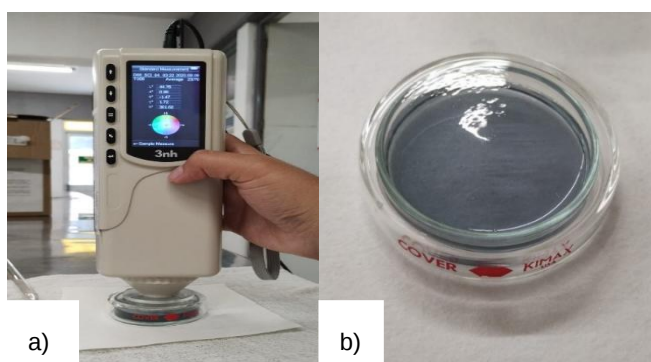


Figura 4. a) Colorímetro y b) caja petri con muestra de agua residual.

7.5 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO), se define como la cantidad de oxígeno expresado en mg/L consumido por las materias oxidables en las condiciones de ensayo, contenidas en 1 L de agua. Esta determinación, debe hacerse a elevadas temperaturas, además de que es preciso utilizar un catalizador (sulfato de plata) para facilitar la oxidación de determinados tipos de compuestos orgánicos (Islas-Pelcastre, 2023).

Los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en la muestra de agua se oxidan bajo condiciones de ácido crómico fuerte durante un período de digestión de dos o más horas a una temperatura de 150 °C en un reactor precalentado. Cuando los viales se hayan enfriado a temperatura ambiente se pueden obtener lecturas de DQO directas con el espectrofotómetro, posteriormente, se realiza una curva de calibración y con esta se obtienen los valores de la muestra analizada mediante la interpolación de las lecturas de absorbancia en la curva patrón (Islas-Pelcastre, 2023).

La demanda química de oxígeno (DQO), es una prueba que se realiza para establecer la concentración de materia orgánica en muestras de aguas residuales. Durante la aplicación de esta prueba se genera una cantidad importante de residuos considerados como peligrosos por su contenido de metales (cromo hexavalente, plata y mercurio) de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana, NOM-052-ECOL-1993 (Islas-Pelcastre, 2023).

Se deben preparar dos soluciones: la digestora se conforma de una mezcla acuosa de dicromato de potasio deshidratado y sulfato de mercurio (II) con ácido sulfúrico, y la catalítica es una mezcla de sulfato de plata con ácido sulfúrico (estas se deben de poner en reposo por lo menos dos días para una mejor disolución).

Es importante destacar que estas soluciones se prepararon con el fin de realizar una curva estándar de biftalato de potasio con concentraciones de 0 a 1500 mg/L. Se tomaron 2 mL de muestra, se adicionó 1 mL de solución digestora y 2 mL de

solución catalítica las cuales se depositaron en tubos de ensayo se introdujeron a una parrilla de calentamiento a 150°C durante 2 h.

Curva estándar: Preparar una curva estándar de biftalato de potasio en concentraciones de 0-1400 mg/L. Se interpolan estos resultados en la curva estándar previamente preparada, respectivamente de biftalato de potasio para obtener así la concentración de DQO en mg/L como referencia (Islas-Pelcastre, 2023).

Digestión de la muestra: Se toman 2 mL de muestra y se vierten en los tubos HACH, adicionar 1 mL de la solución digestora y 2 mL de la solución de ácido sulfúrico (homogenizar paulatinamente y con mucho cuidado), colocar los tubos en la parrilla para DQO (baño seco) para su digestión a 150 °C, durante 2 h. Enfriar y leer su absorbancia a 620 nm. Con los datos obtenidos se realiza una curva estándar (Islas-Pelcastre, 2023).

7.6 Precipitación del Cromo

Existen diferentes métodos para precipitar el cromo de los baños residuales de curtido. A continuación, se describen algunos de ellos:

7.7 Método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI)

Se emplearon dos agentes precipitantes: hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e hidróxido de sodio (NaOH) en las muestras a analizar, esto se realizó por triplicado hasta conseguir el pH 12. Las alícuotas se colocaron en botellas de plástico transparentes de 1 L y las primeras muestras fueron sonicadas en un tiempo de 10 min a una temperatura de 19°C. en un ultrasonido de alta intensidad de la marca Cole–Parmer, modelo 08895-09 con una frecuencia de 40 kHz realizando un muestreo cada 2, 12, 24, 48, 72 h. Después de este proceso se extrajeron 15 ml de cada muestra para analizar la cantidad de cromo que estaba como sobrenadante.

En este proceso de precipitación, se deben de verificar factores como son temperatura, tiempo, pH, como se muestra en la Figura 5 donde se elaboró un diagrama de flujo para el proceso.

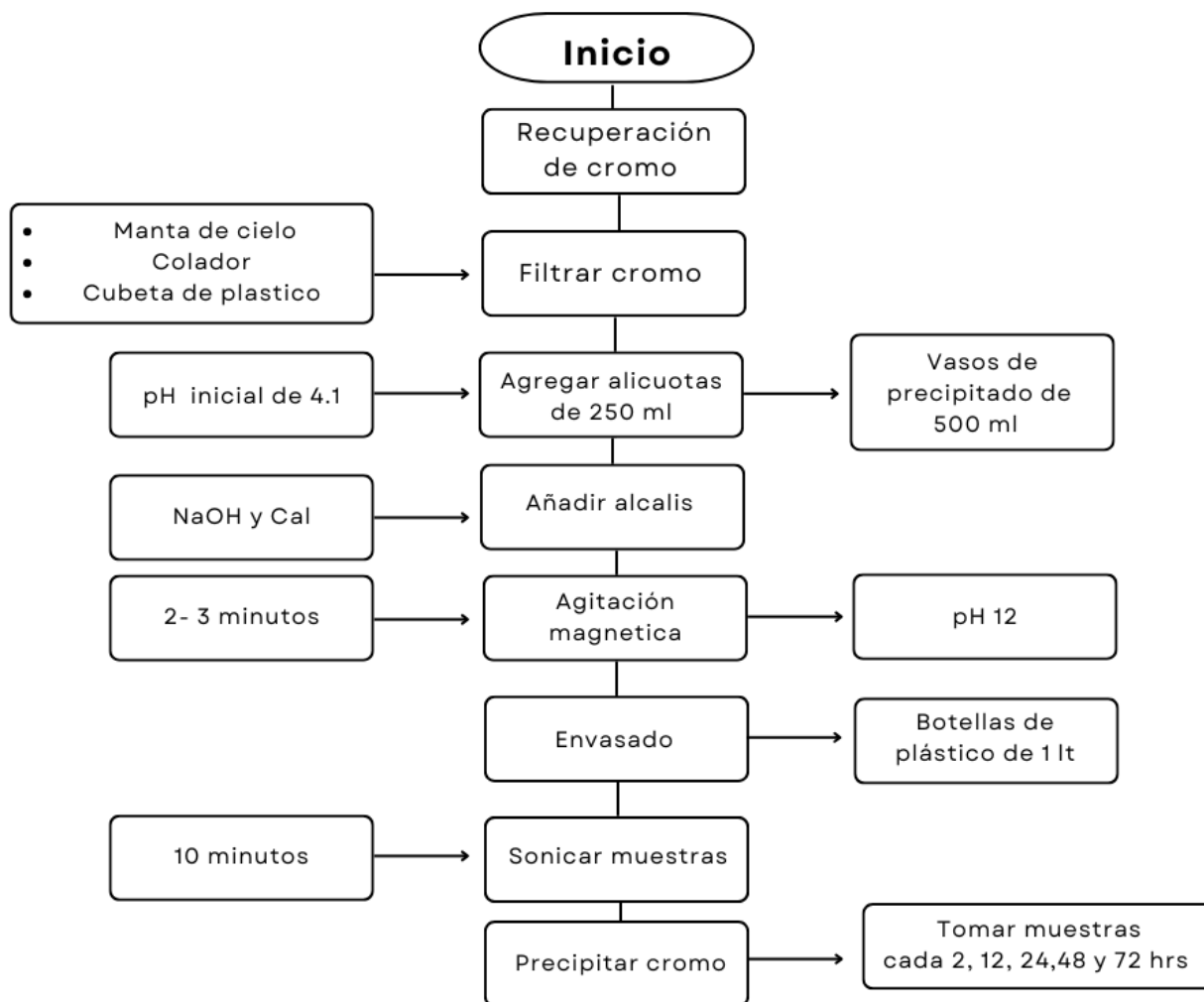


Figura 5. Diagrama de flujo de la precipitación con NaOH y cal por método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI).

7.7.1 Método tradicional

En la Figura 6, se muestra el proceso de precipitación por método tradicional donde en primera acción esta la recuperación de cromo. En este se recuperaron alrededor de 30 L, los cuales se filtraron con un metro de manta de cielo y colador para así evitar que se fueran trozos de descarné o pelo de la misma. Finalmente, se emplearon dos agentes precipitantes: cal e hidróxido de sodio (NaOH al 2 M), esto se realizó por triplicado hasta conseguir el pH 12. Las muestras se colocaron en botellas de plástico transparentes de 1 L y se dejaron precipitar por efecto de gravedad, realizando un muestreo cada 2, 12, 24, 48 y 72 h. Posteriormente, se extrajeron alícuotas de 15 mL sin remover el cromo asentado, ya que sólo se requirió obtener el líquido sobrante. A continuación, se muestra el proceso que se empleó para precipitar el cromo. En este proceso se monitorearon las variables de temperatura, pH y tiempo.

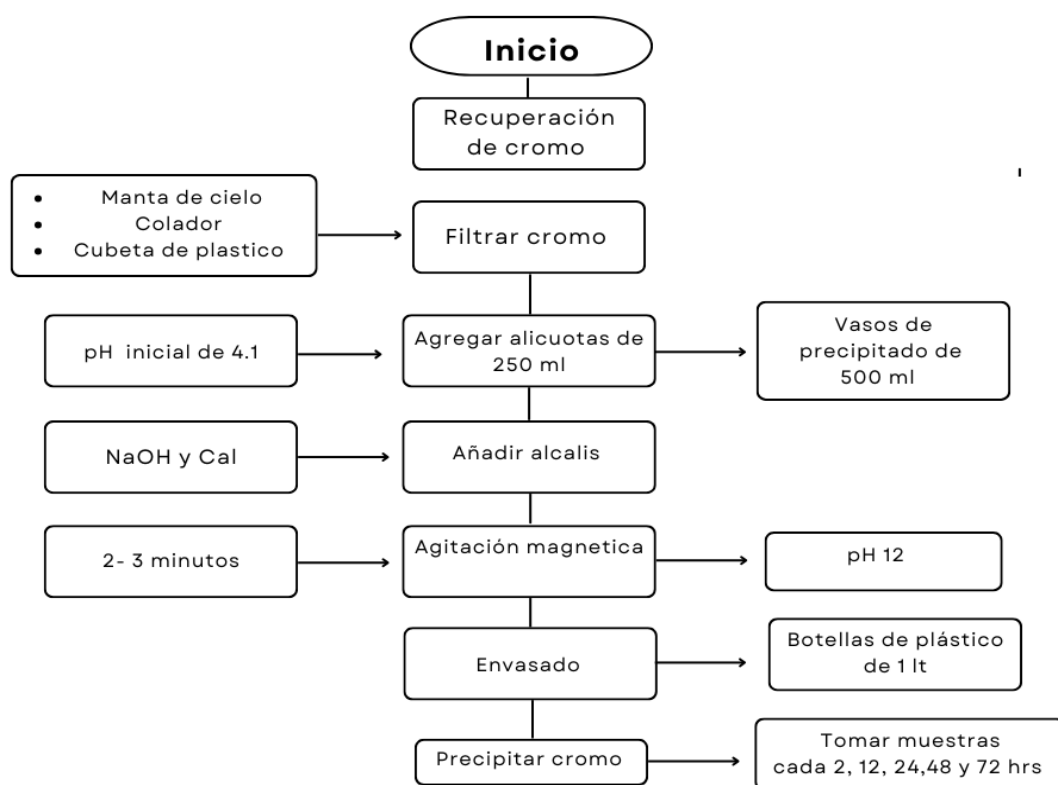


Figura 6. Diagrama de proceso de precipitación de cromo por método tradicional (MT).

7.8 Determinación de Óxido de cromo

Se filtró la muestra, esta fue de 25 mL la cual fue depositada en un matraz Erlenmeyer de 500 mL se adicionaron 5 mL de ácido sulfúrico y 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esto se hizo por triplicado. Derivado de esto, se calentaron en una placa caliente (Corning, modelo PC-420) hasta que provocar un cambio de color de verde a amarillo. Después de esto se enfrió la muestra y se adicionaron 200 ml de agua destilada a cada repetición las cuales fueron calentadas durante 15 min en parrillas de calentamiento y agitación. Pasado esto se descendió la temperatura de estas y se adicionaron 20 mL de yoduro de potasio (KI) y estos se resguardaron en completa oscuridad durante 10 min. Finalmente se tituló con la solución de Tiosulfato de sodio al 0.1 N usando almidón como indicador, el final de la titulación es cuando la solución vira a un color azul turquesa (Aguirre-Alvarez, 2023).

Fórmula para determinar contenido de cromo:

$$[Cr_2O_3] = \frac{A \times B \times C}{D} \times 1000 = \frac{ml * \frac{g}{meq * L} * meq}{ml} = \frac{g}{L}$$

Donde:

A= mL de $Na_2S_2O_3$ gastados en la titulación.

B= Normalidad de la solución de $Na_2S_2O_3$.

C= Miliequivalente de $Cr_2O_3 = 0.02534$.

D= mL de muestra.

Para aplicar la formula se necesitó obtener los miliequivalentes los cuales se sacaron de la siguiente formula, cabe mencionar que se despejó para obtener estos.

$$N = \frac{m \text{ (eq)}}{PM \text{ (v)}} \quad \text{despejándola} \quad Eq = \frac{N \text{ (PM)(V)}}{m}$$

$$m=?$$

$$eq = 7$$

$$PM = 158.11 \text{ g/mol}$$

$$V = 1000 \text{ mL}$$

$$N = 0.1$$

$$m = \frac{(N)(PM)(V)}{eq} = \frac{(0.1N) \left(158.11 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) (0.001 \text{ L})}{7}$$

$$m = 0.0022 \text{ g}$$

8 RESULTADOS Y DISCUSIONES

8.1 Determinación de pH

El pH es el valor que determina si una sustancia es ácida, básica o neutra. Calculando el número de iones de hidrógeno presentes, se mide en una escala de 0-14. En la cual, dando un rango de 7 considera que una sustancia es una neutra y cuando los valores están debajo de este valor indica una sustancia es ácida y por arriba de este, la solución básica. Este factor afecta a la especiación química y la movilidad de muchos metales pesados (DiBartola, 2012).

La Figura 7, muestra el potenciómetro usado para la medición de pH, este parámetro fue imprescindible al momento de ejecutar la precipitación con los agentes. Primeramente, se obtuvo un pH inicial de los baños residuales provenientes del proceso de curtido donde los valores oscilaron de 3.20–3.85. Estos valores coinciden con lo mencionado por Rao et al. (2003), quienes establecieron parámetros de aguas residuales con un pH inicial de 2.5-3.0 que coinciden con lo hallado en este trabajo. Finalmente, a medida que se fueron adicionando cada AP (cal o NaOH), se logró un pH final de 12. Este valor, es cercano a lo reportado con Mella, Glanert, and Gutterres (2015), quienes afirman que el pH idóneo para la precipitación de cromo se estableció un rango de 8.0-11.



Figura 7. Medición de pH en las muestras de baño residual en un potenciómetro Marca Hanna, Modelo H12211.

Zhen-Ren et al. (2006) llevaron a cabo un estudio que consistió en la precipitación de cromo en un 90% en aguas residuales utilizando diferentes agentes precipitantes. Aquí medir el potencial de hidrógeno fue de suma importancia pues se llegó a la conclusión de que la precipitación del Cr^{+3} dependía totalmente de la temperatura de la solución y el pH. De esta forma, los valores obtenidos fueron similares a los de este proyecto: Zhen-Ren et al. (2006), obtuvieron valores iniciales de pH 8.4 y finales de 7.38 con el (AP: NaOH). Con cal, obtuvo un valor inicial de 9.12 y final de 8.88. Los valores que se obtuvieron en este proyecto con NaOH fue pH inicial de 3.71 y final de 12. Mientras que, con cal el pH inicial fue de 3.87 finalizando con el mismo valor 12. En esta investigación se encontró que el valor óptimo para precipitar fue de 12 y otros estudios reportan un pH a partir de 8. Esmaeili (2005) ha indicado que el pH óptimo para la precipitación de cromo es 8.5 – 9.5, utilizando AP (agentes precipitantes) como NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, encontró que durante el proceso de sedimentación ocurría una elevación el pH. En la Figura 8, se muestra el comportamiento de pH con los AP.

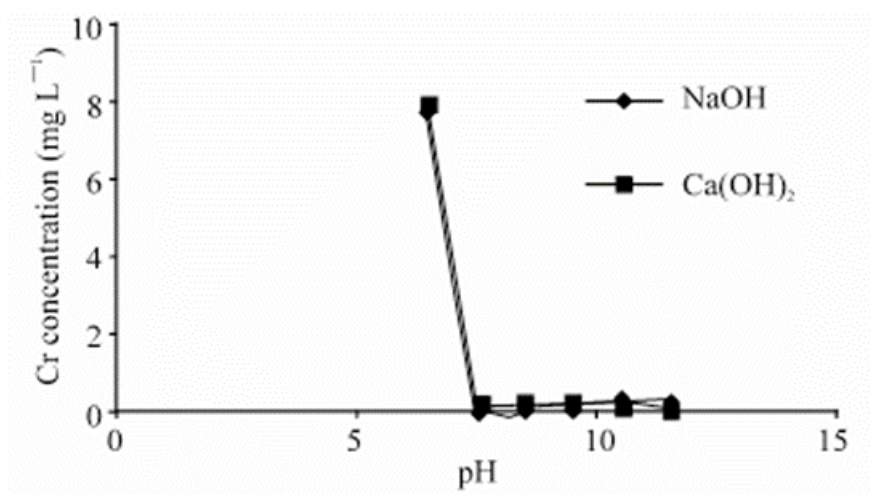


Figura 8. Concentración de cromo en solución sobrenadante. Tomado de: Esmaeili (2005).

8.2 Determinación de parámetros de color

En la Tabla 3, se muestran los valores del baño residual de cromo, donde: L: luminosidad, a^* (coordenadas rojo- verde) y b^* (coordenadas amarillo- verde). Estos parámetros indican diferencias, pureza y saturación de color en un mismo espacio (Konica, 2022).

Se realizó un ANOVA de una sola vía por comparación de medias por Tukey para establecer los parámetros de color de las muestras recolectadas provenientes del baño residual. Se observa que, los parámetros: L^* y b^* , no mostraron diferencias significativas ($p > 0.05$) con excepción del parámetro a^* . Sin embargo, todos los datos se encuentran en el mismo orden de magnitud.

Por ejemplo, en esta investigación se obtuvo un valor del parámetro L^* de 44.12 ± 0.703 . De acuerdo con Muñoz Flores (2016), hace referencia que la coordenada (L^*), indica el grado de luminosidad o claridad en una muestra en una escala de 0 a 100, en este caso el color no era totalmente luminoso.

Para la coordenada a^* se encuentra en valores positivos indica colores rojizos por lo que un valor obtenido en este trabajo, para el parámetro a^* fue de 1.103, no obteniendo valores negativos que indicarían más un color verde.

Talens Oliag (2017), menciona que la coordenada b^* un valor positivo de b^* indica una tendencia hacia el amarillo, mientras que un valor negativo indica una tendencia hacia el azul.

En este caso, después de la precipitación se observó un color azul grisáceo similar al que describen Zhen-Ren et al. (2006), quienes determinaron color en aguas residuales antes y después de agregar los diferentes precipitantes (CaO y MgO) obteniendo una tonalidad final azul fuerte.

Tabla 3. Parámetros de color del baño residual evaluados previo al proceso de precipitación.

Muestra	L*	a*	b*
1	44.120 ± 0.707 ^a	1.103 ± 0.092 ^b	-1.700 ± 0.080 ^a
2	44.633 ± 0.101 ^a	1.756 ± 0.024 ^a	-1.190 ± 0.324 ^a
3	43.163 ± 0.995 ^a	1.156 ± 0.185 ^b	-1.710 ± 0.216 ^a

Repeticiones n=3. Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.

8.3 Determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El análisis de DQO es una prueba usada en laboratorios de investigación y docencia para evaluar el grado de contaminación de las aguas por materia orgánica (Hendrickson & Mercury, 1984). Las altas concentraciones de DQO en aguas residuales, pueden provocar la desoxigenación de las aguas con las que entra en contacto, este puede afectar a los organismos acuáticos (Mañunga Tania, 2010).

En la Tabla 4, se muestran los resultados de las absorbancias de las muestras previo a la precipitación con los AP. En este caso, se evaluó el agua residual de un tambor de curtido. Se llevó a cabo esta prueba por triplicado, diluyéndola en 500 ppm de acuerdo al protocolo de la norma mexicana NMX-AA-030/1SCFI-2012.

Tabla 4. Absorbancia de las muestras disueltas a 500 ppm del baño residual inicial previo al proceso de curtido.

Muestra	1	2	3
Disolución	500 ppm	500 ppm	500 ppm
Absorbancia ($\bar{x}$)	0.481	0.352	0.267z

$\bar{x}$: donde n=3.

La Figura 9, muestra la curva estándar de biftalato de potasio con concentraciones de 0-1400 mg/L. Se puede observar la ecuación que se empleó para calcular la

DQO, donde se obtuvo la línea de tendencia generada donde $R=0.965$, que indica una correlación positiva perfecta entre dos variables absorbancia (nm) y concentración (ppm).

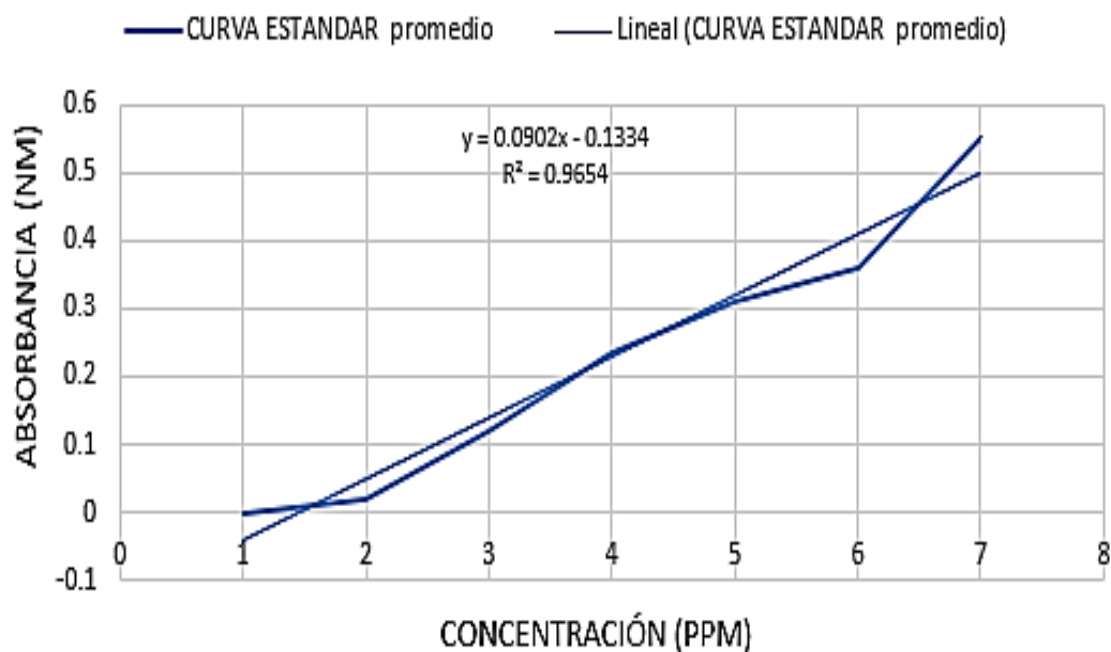


Figura 9. Curva estándar de biftalato de potasio con concentraciones de 0-1400 mg/L obtenida de la demanda química de oxígeno (DQO).

Con la curva estándar (ver Figura 9), se calculó la demanda química de oxígeno (DQO) a partir de la fórmula donde se observa la línea de tendencia generada de la correlación entre la concentración (ppm) y la absorbancia (nm).

En la Tabla 5, se muestran los resultados de la curva estándar de la demanda química (DQO). En este caso, los valores obtenidos de las réplicas fueron de 9.62-5.34 mg/L O_2 , donde el ANOVA por prueba de Tukey indica que existen diferencias significativas ($p \leq 0.05$) de las 3 muestras evaluadas, esto podría deberse a la manipulación durante su colecta hasta la reacción de la prueba. A pesar de presentar diferencias, los datos obtenidos, se encuentran en el mismo orden de magnitud y con el análisis se corrobora que están dentro de los límites permisibles

de la norma, pues de acuerdo con esta (NMX-AA-030CSC), el valor de la DQO no debe exceder los 700 mg/L.

Rao et al. (2003), estableció parámetros de baños residuales, donde el rango para la DQO es de 1000–2500 mg/L O₂, es un valor elevado en comparación con los datos obtenidos en este trabajo, ya que podría deberse a que las muestras fueron diluidas (ver Tabla 5).

Tabla 5. Demanda química de oxígeno (DQO) del baño residual de la etapa de curtido.

Muestra	DQO (mg/L)
1	9.626±0.205 ^a
2	7.033±0.152 ^b
3	5.346±0.205 ^c

Repeticiones n=3. Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.

8.4 Cuantificación de cromo en método tradicional (MT) y método de ultrasonido de alta intensidad (MUAI)

Para la cuantificación de cromo, se utilizó la prueba con el método yodométrico, en el cual se hizo reaccionar el cromo con el yoduro. Donde fueron evaluados los métodos: MT y MUAI. Primeramente, se agregaron 52.2 mL de NaOH al 2 M y 0.3960 g de cal a 500 mL de muestra para llegar a pH final de 12 con ambos AP, dichas muestras presentaron un color final azul verdoso.

Estas se dividieron por horas específicas para cuantificar la precipitación del Cromo a través del tiempo. Se analizaron 42 muestras divididos en tiempos determinados (2, 12, 24, 48 y 72 h). Fueron introducidas en un digestor por dos horas lo que provocó un cambio de color; este fue amarillo ámbar, después de esto en la digestión se titularon las muestras con tiosulfato para medir la cantidad de cromo existente.

8.4.1 Comparación de los tiempos evaluados en el contenido de cromo utilizando AP (NaOH y Cal) mediante los métodos MUAI y MT

La Tabla 6, muestra la comparación de los 2 métodos de precipitación empleando los 2 agentes precipitantes (cal y NaOH) durante el tiempo de monitoreo (2 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h). En cuanto a la comparación de los tiempos para cada método de precipitación (MT y MUAI) y tipo de agente precipitante (cal y NaOH), el ANOVA por prueba de Tukey, indica como en cuanto a los tiempos monitoreados presentaron diferencias significativas ($p \leq 0.05$) en forma descendente con respecto a la concentración de cromo final, de tal forma que, a las 72 h, el contenido de cromo (g/L) ha disminuido significativamente para todos los casos.

Tabla 6. Tiempo de monitoreo evaluados empleando los AP (NaOH y Cal) en los métodos (MUAI, MT) con respecto al contenido de cromo.

Método	Tiempo	Contenido de cromo (g/L)
Ultrasonido Cal	2 h	0.180±0.000 ^a
	12 h	0.163±0.005 ^b
	24 h	0.120±0.000 ^c
	48 h	0.080±0.000 ^d
	72 h	0.050±0.000 ^e
Ultrasonido NaOH	2 h	0.200±0.000 ^a
	12 h	0.180±0.000 ^b
	24 h	0.130±0.0100 ^c
	48 h	0.073±0.005 ^d
	72 h	0.036±0.005 ^e
Tradicional Cal	2 h	0.276±0.005 ^a
	12 h	0.183±0.011 ^b
	24 h	0.153±0.005 ^c
	48 h	0.126±0.005 ^d
	72 h	0.096±0.005 ^e
Tradicional NaOH	2 h	0.256±0.005 ^a
	12 h	0.180±0.000 ^b
	24 h	0.156±0.005 ^c
	48 h	0.126±0.011 ^d
	72 h	0.090±0.000 ^e

Repeticiones n=3. Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.

8.4.2 Comparación de métodos de precipitación de cromo empleando MT y MUI

La Tabla 7, indica la comparación de ambos métodos de precipitación (MT y MUI) y se observa el ANOVA por prueba de Tukey, indica que existen diferencias significativas ($p \leq 0.05$) entre método de precipitación MT y MUI. Esto quiere decir que, si se encontraron diferencias significativas a nivel método (MT vs MUI).

A nivel agente precipitante (cal o NaOH), para cada método no hubo diferencias significativas ($p \geq 0.05$) por lo que ambos son factibles para utilizarse en MT o MUI.

En las siguientes secciones se describirá el comportamiento a nivel método y a nivel agente precipitante.

Tabla 7. Comparación del contenido de cromo entre los métodos MUI y MT.

Métodos	Contenido de cromo (g/L)
Ultrasonido (MUI) Cal	0.119±0.004b
Ultrasonido (MUI) NaOH	0.124±0.004b
Tradicional (MT) Cal	0.167±0.004a
Tradicional (MT) NaOH	0.162±0.004a

Repeticiones n=3. Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.

8.4.2.1 Método de ultrasonido de alta intensidad (MUAI)

Anteriormente, se observó que la precipitación de cromo por método ultrasonido de alta intensidad (MUAI) si presentó diferencias significativas ($p \leq 0.05$) con respecto al método tradicional (MT). A nivel agente precipitante, el ANOVA por prueba de Tukey indica que no se presentaron diferencias significativas ($p \geq 0.05$) entre usar cal o NaOH para precipitar el cromo por este método (ver Tabla 7).

En la Figura 10, se observa que el ANOVA por prueba de Tukey si mostró diferencias significativas ($p \leq 0.05$) por cada tiempo de monitoreo (2 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h).

Por ejemplo, durante las primeras 2 h el contenido de cromo, se reportó en la misma escala que el método tradicional (MT) con una concentración inicial de 0.18-0.20 g/mL. Sin embargo, el descenso de la concentración es marcado después de las 12 h con una concentración cercana a 0.16 g/L. Pasado el tiempo de precipitación de las 72 h, ambos descendieron un orden de magnitud y estuvieron en una concentración de 0.06 g/L para cal y 0.04 g/L de NaOH. En general, se presentaron diferencias significativas durante el tiempo de monitoreo. Así se observa su descenso de la concentración en cada tiempo de la toma de muestra.

Cabe mencionar que Sivakumar, Verma, Swaminathan, and Rao (2007), estudiaron la influencia del ultrasonido con óxido de magnesio (MgO) y carbonato de sodio como álcali en la recuperación de cromo de los licores de curtido usados. Sin embargo, el primero adolece de baja solubilidad y reactividad. En cuanto al carbonato de sodio, la recuperación de cromo mejoró y puede deberse a que es altamente soluble en agua en comparación con el MgO. Ellos utilizaron una frecuencia de 33 kHz y potencia de 150 W. En este caso, el NaOH como agente precipitante resultó más soluble en agua que utilizar cal directamente pues podría interferir con la pureza del cromo para su reutilización en otro proceso posterior de curtido.

Por otro lado, Tabidi (2020), previamente propuso el uso de NaOH como método de precipitación química, el cual es eficaz para regenerar la solución de cromo, adaptó una planta que muestra el efecto del NaOH como el mejor coagulante precipitante que proporciona un lodo de cromo voluminoso y se separa el lodo de cromo decantando el licor sobrenadante y la suspensión de cromo se disuelve en ácido sulfúrico y formándose sulfato de cromo nuevamente como licor reutilizable con una eficiencia superior al 99%. De esta manera, el autor concluyó que la precipitación química o tradicional, es factible para recuperar un porcentaje mínimo de cromo pero con los resultados de este experimento, es posible que el uso de agentes precipitantes como sulfato de aluminio que evoca utilizar más este tipo de químicos para conseguir un mejor resultado en menor tiempo.

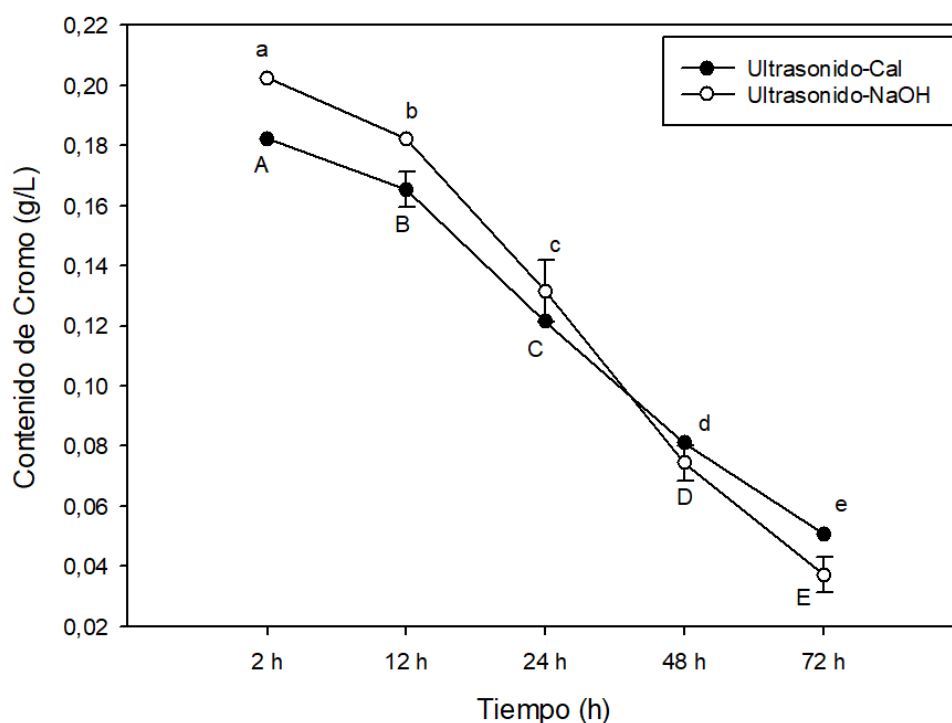


Figura 10. Comparación de agentes precipitantes (AP) con respecto al contenido de cromo del método de ultrasonido de alta intensidad (MUAI) empleando Cal y NaOH en diferentes tiempos (2, 12, 24, 48 y 72 h). Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.

8.4.2.2 Método tradicional (MT)

En este método también se observó que la precipitación de cromo por método ultrasonido de alta intensidad (MT) si presentó diferencias significativas ($p \leq 0.05$) con respecto al método tradicional (MUAI). Por lo que, a nivel agente precipitante (AP), el ANOVA por prueba de Tukey indicó que no se presentaron diferencias significativas ($p \geq 0.05$) entre usar cal o NaOH para precipitar el cromo por este método (ver Tabla 7).

En la Figura 11, se observa que el ANOVA por prueba de Tukey también mostró diferencias significativas ($p \leq 0.05$) por cada tiempo de monitoreo establecido (2 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h). El comportamiento de esta gráfica se observa que la concentración de cromo inicial fue muy similar, ya que después del basificado, transcurridas las primeras 2 h, el contenido de cromo se reportó con una concentración inicial de 0.25 g/mL (utilizando NaOH 2 M como agente precipitante) y 0.28 g/L (utilizando cal como precipitante), donde el descenso de la concentración es marcado después de las 12 h con una concentración cercana a 0.19 g/L para ambos agentes precipitantes. Mientras a las 72 h ambos estuvieron alrededor 0.10 g/L.

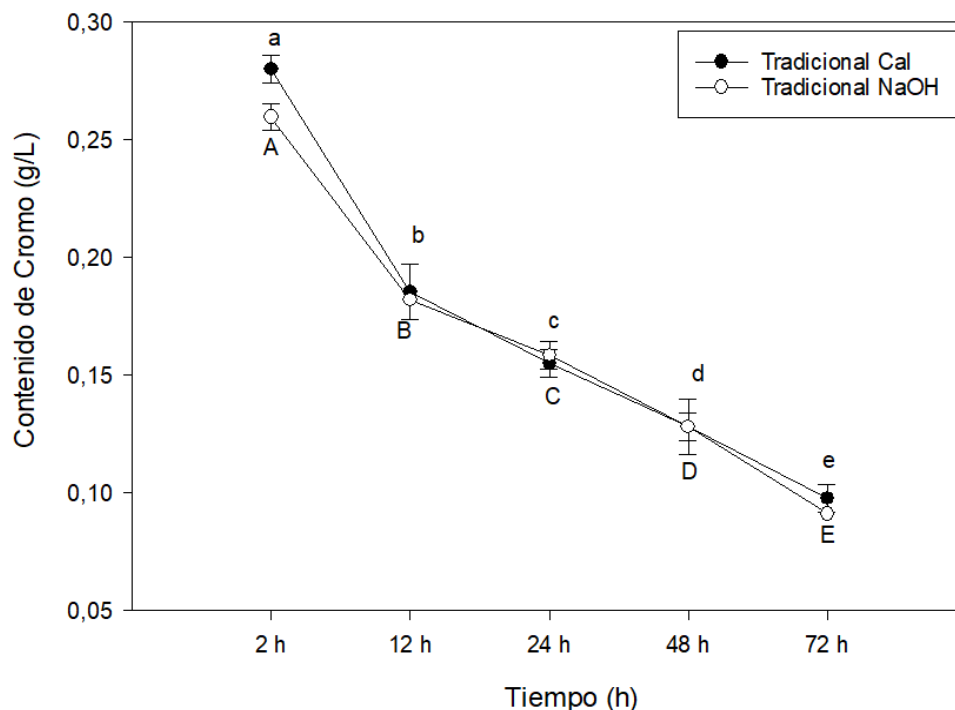


Figura 11. Comparación de agentes precipitantes (AP) con respecto al contenido de cromo del método tradicional (MT) empleando Cal y NaOH en diferentes tiempos (2, 12, 24, 48 y 72 h). Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.

Es importante mencionar que, la precipitación en método tradicional, no consistió en la simple adición de los agentes de manera directa sino también con agitación magnética adicional (ver Figura 12). Posteriormente, la toma de muestra en los tiempos asignados por gravedad, lo que hace que posiblemente por esta acción el comportamiento de ambas gráficas presenta un comportamiento casi traslapado. Barroso, Mantilla, and Betancur (2018), mencionan que otro factor de importancia, es la temperatura pues el proceso de precipitación con agentes se realizó a temperatura ambiente además de facilitar la manipulación durante la toma de muestra, donde llevó acabo un experimento de remoción de cromo a través del uso de biomasa y precipitación química. Este proceso se realizó a temperatura ambiente (25-32°C). Como resultado en la precipitación química se obtuvo el 16% del cromo

con un porcentaje de 5% de lodo, por otro lado con el uso de sulfato de aluminio se logró remover el 99%.



Figura 12. Interacción de agentes precipitantes con las muestras de cromo del método tradicional (MT).

8.4.2.3 Contenido de cromo por método tradicional (MT) y método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI) empleando Cal

Previamente, se observó que si existieron diferencias significativas ($p \leq 0.05$) entre MT y MAUI empleando cal (ver Tabla 7).

En la Figura 9, se observa la precipitación de cromo por ambos métodos (MT y MAUI) utilizando cal como agente precipitante. El ANOVA por prueba de Tukey también muestra la comparación de los tiempos de monitoreo para cada método (MT, MAUI) cada uno presenta diferencias significativas ($p \leq 0.05$) en cada tiempo de monitoreo en orden descendente con respecto a la concentración de cromo, lo que asevera que empleando MAUI se obtiene una menor concentración final de cromo.

En el comportamiento de las gráficas, el punto inicial para MT mantiene una concentración de 0.30 g/L mientras que el MUAI en el mismo tiempo inicia con un orden de magnitud menor (0.20 g/L). El comportamiento de las gráficas es descendiente, sin embargo, por método de tradicional culmina con una concentración de 0.10 g/L mientras que con ultrasonido con 0.05 g/L.

Tejada (2017), menciona que la “cal apagada” es una base que reacciona contra la acidez y metales además de ser un coagulante económico que tiene la capacidad de precipitar metales y solidos que se encuentran disueltos facilitando su remoción por eso es que es utilizada en diversos tratamientos químicos. La cal es un precipitante conocido por su uso en el tratamiento de lodos además de ser utilizada en tratamiento de aguas industriales, en el empleo con lodos se ha demostrado que se logra separar una parte líquida libre de solidos suspendidos que, según estudios realizados presentan metales pesados como son: As^{+3} , Cd^{+5} , Cr^{+3} , Cr^{+6} los cuales se han removido al 98% con este agente.

Por otro lado, Quintero-Yepes (2020), también usaron cal como agente precipitante donde realizó una evaluación con 3 tipos de cal (cal apagada (hidróxido de calcio), cal dolomita y cal agrícola) para el tratamiento de aguas residuales de café, donde este optimizó el funcionamiento de los sistemas biológicos para tratamientos posteriores y evaluó procesos de precipitación. Así mismo, se evaluó el comportamiento de estas de acuerdo a la remoción, turbidez, pH y DQO. Encontró que la cal apagada ($Ca(OH)_2$) disminuyó la concentración de DQO además de obtener valores de remoción entre 76.2% y 78.1%.

El uso del ultrasonido se emplea para agilizar el tiempo de precipitación durante proceso de recuperación del cromo. Pierre (2019), llevó a cabo un método de extracción de virutas de cromo a través de ultrasonido donde este explica que, en el proceso de sonicación, se llevó a cabo un ensayo por 10 min y a temperaturas de 60 °C, este se tornó de diferente color la viruta dando un indicativo de extracción del cromo y lo llevó a concluir que a altas temperaturas donde se asevera que es mayor el desprendimiento de cromo además a menor tiempo de sonicación se logra extraer la mayor cantidad de este.

Por lo que, este infiere que el uso de ultrasonido es un método eficiente en cuanto al uso de recursos y tiempo de espera. Sin embargo, en este experimento la precipitación se realizó durante el mismo tiempo (10 min) a temperatura ambiente lo que sugiere que posiblemente a mayor temperatura podría precipitarse una mayor cantidad de cromo.

Cabe mencionar que, a diferencia de los métodos de extracción convencionales, la extracción asistida por ultrasonido es un método simple y de bajo costo, que permite disminuir el tiempo y consumo del disolvente, con un aumento en el rendimiento de extracción (Živković, 2019). Además, se considera que el ultrasonido o esta técnica emergente es más eficiente debido a los efectos producidos en la cavitación acústica lo que permite una mejor penetración en el disolvente en la muestra y en consecuencia el mejoramiento de la transferencia de masa (Da Porto, 2013).

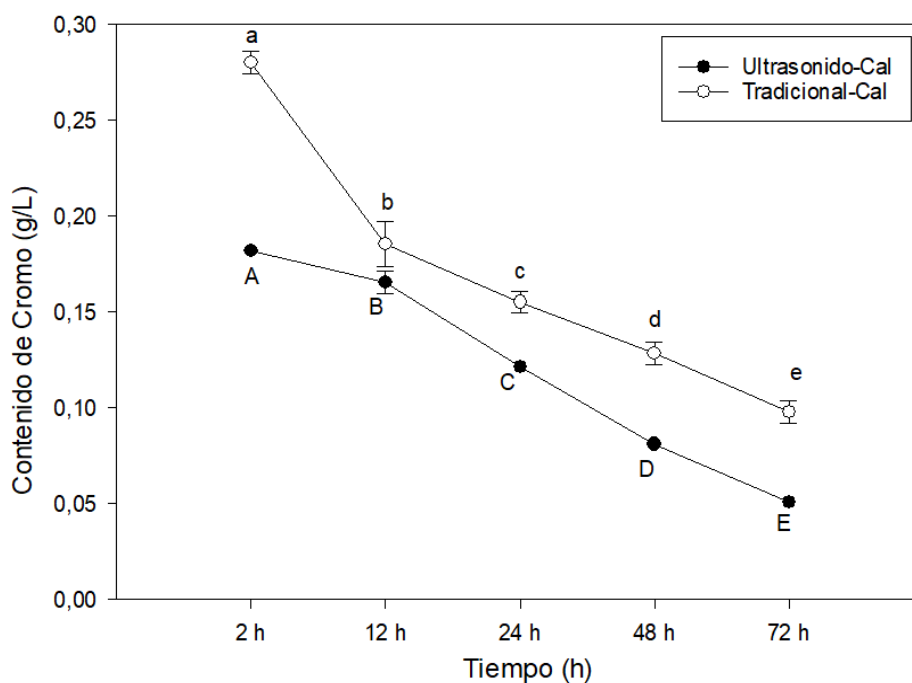


Figura 13. Comparación de contenido de cromo empleando método tradicional (MT) y método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI) empleando cal como agente alcalino en diferentes tiempos (2, 12, 24, 48 y 72 h). Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.

8.4.2.4 Contenido de cromo por método tradicional (MT) y método de ultrasonido de alta intensidad (MAUI) empleando NaOH

En la Figura 14, se observa la precipitación de cromo por ambos métodos (MT y MUA) utilizando NaOH al 2 M como agente precipitante. Para este agente precipitante, el ANOVA por prueba de Tukey realizado indica que existen diferencias significativas ($p \leq 0.05$) entre MT y MUA, aquí también como el método MUA representa cuantitativamente como se obtiene una menor concentración final de cromo.

La principal ventaja de emplear NaOH como AP en este tipo de procesos es seguro, ya que las sales al reaccionar en este tipo de aguas son insolubles causando precipitación en las mismas además de su bajo costo con respecto a la mayoría de las álcalis en el mercado (Natural, 2000).

Como ya se mencionó, si existieron diferencias significativas entre los métodos MT y MUA, asimismo se identificó que con NaOH se logró precipitar mejor obteniendo al final una menor concentración de cromo que con cal.

En la Figura 14, se observa como en el método tradicional (MT) el punto inicial de la precipitación es a una concentración de 0.30 g/L mientras que con ultrasonido (MUA) se observa con un orden de magnitud menor (0.20 g/L). Después de las 12 h, hay un punto de encuentro en la concentración (0.18 g/L). Sin embargo, después de las 48 h y 72 h, las concentraciones de cada método se indican en 0.09 g/L mientras que con ultrasonido con 0.04 g/L. Lo anterior, indica como MUA a diferencia del MT, acelera el tiempo de precipitación desde las primeras 2 h, por lo que es fundamental para precipitar mayor cantidad de cromo en menos tiempo.

Kaewbangkerd, Hamzeh, and Yongsawatdigul (2023), mencionan que la principal desventaja de estos métodos de extracción es que consumen tiempo y recursos, requiriendo de 2 a 4 días con rendimiento relativamente bajo principalmente cuando es usado para extracción de compuestos de interés. En este caso, para este proyecto de investigación, también es posible la alternativa de utilizarlo para la precipitación de cromo. Por lo tanto, se recomienda buscar enfoques alternativos que proporcionen mayores rendimientos en períodos de tiempo más cortos.

Cabe mencionar que, en este proyecto, el uso de ultrasonido para el método MUAI fue durante 10 min con frecuencia de 40 Hz, mientras que Zhen-Ren et al. (2006) empleó durante 2 min con la misma frecuencia (40 Hz). Así mismo, él afirma que el tiempo debe ser menor a 3 h ya que podría existir un efecto adverso en la sustancia a sonicar. Con esto se afirma que el tiempo también es una de las variables de importancia que se debe monitorear durante este proceso.

Por otro lado, el uso de NaOH como agente precipitante, ha sido favorable ya que Padilla-Stevenel (2005), llevó a cabo un estudio donde precipitó de forma alcalina metales pesados e infiere que la remoción de 88% a un 100%. No encontró diferencia significativa entre ambos hidróxidos puesto que ambos eliminaron un 98% los metales pesados en las muestras de agua residuales. Confirmando así que, además de ser álcalis económicos son de gran ventaja en el uso de remoción de sólidos suspendidos (Alvarez et al., 2004).

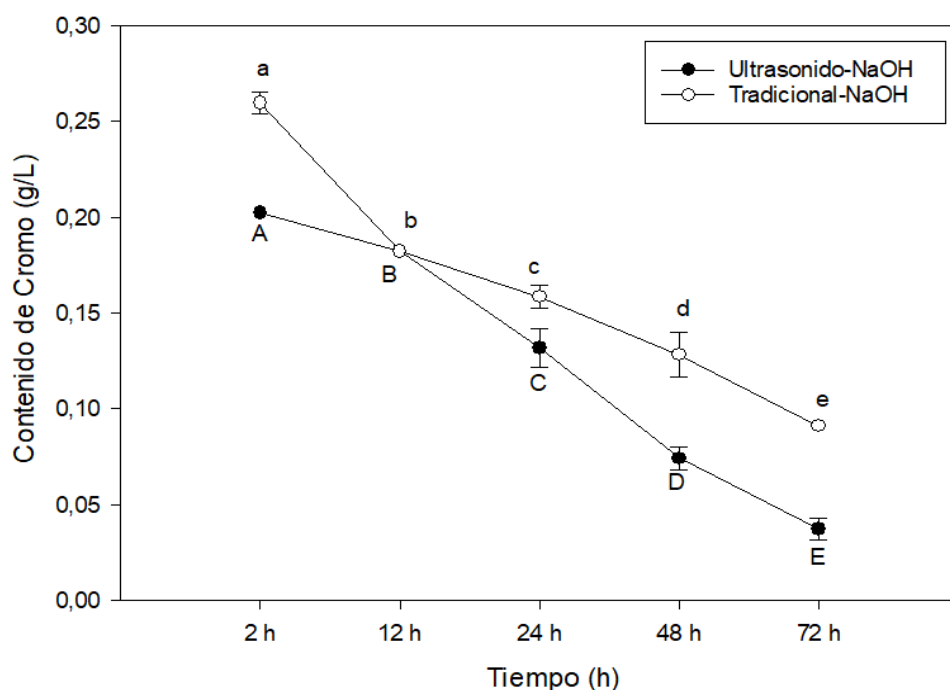


Figura 14. Contenido de cromo por método tradicional empleando NaOH como agente precipitante en diferentes tiempos (2, 12, 24, 48 y 72 h). Diferentes letras representan diferencias significativas con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0.05$). ANOVA de una sola vía comparación de medias por Tukey.

9 CONCLUSIONES

Como conclusión la precipitación asistida por el uso del ultrasonido (MUAL), resultó ser más eficiente con ambos agentes precipitantes (cal y NaOH) que con el método tradicional (MT), ya que se precipitó la mayor cantidad de cromo durante las primeras 24 horas en menor tiempo. De esta manera, se podría considerar como un método alternativo al tradicional ya que no se necesita agitación constante y esto podría optimizar recursos de energía y reactivos.

Respecto a los agentes precipitantes, se podría argumentar que por cada 500 mL de baño residual de cromo se emplean 52.2 mL de NaOH 2 M y 0.3960 g de cal por cada 500 mL de baño residual. Por tanto, esto indica que se emplearían por 104.4 mL de NaOH (2 M) y 0.792 g de cal por cada litro de baño residual. En caso de emplearse cal como agente precipitante, tendría que ser de manera directa, sin embargo, generaría mayor consumo del reactivo además de interferir en la pureza del cromo una vez que se haya formado la torta para su posterior rehúso. Por otro lado, una ventaja de la solución de hidróxido de sodio al 2 M es que se encuentra en estado líquido y no interferiría tanto en la pureza de la torta final considerando una escala de proceso artesanal.

Finalmente, es importante mencionar que la elección del agente precipitante va a estar en función de las necesidades de una empresa y la disponibilidad de los reactivos.

10 BIBLIOGRAFÍA

- Adzet, J. M. A. (1995). Tecnología del Cuero *Tecnología del Cuero* (Vol. 37). España.
- Aguirre-Alvarez, G. (2023). *Manual de prácticas de tecnología del cuero*. Tulancingo, Hidalgo. México.: Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo.
- Alvarez, S. G., Maldonado, M., Gerth, A., & Kusch, P. (2004). Caracterización de Agua Residual de Curtiduría y Estudio del Lirio Acuático en la Recuperación de Cromo. *Información tecnológica*, 15, 75-80.
- Ambiente, C. N. D. M. (1999). *Guia para el control y prevencion de la contaminacion industrial*. Retrieved from https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/sites/ministerio-ambiente/files/2020-07/pruebaZ-ZcopiaZ2_0.pdf.
- Barroso, Y., Mantilla, P., & Betancur, J. (2018). Remoción de cromo en aguas residuales industriales mediante el uso de biomasa de *Spirulina* sp, sedimentación primaria y precipitación química. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 10, 141-152. doi:10.22490/21456453.2326
- Bienkiewicz, K. (1983). *Physical Chemistry of Leather Making*. Malabar, Florida: Robert E Krieger.
- Callejas-Quijada, G., Escobar-Chávez. José Juan, Campos-Lozada , G., Pérez-Marroquín, X. A., & Aguirre-Álvarez, G. (2023). Hyaluronic Acid—Extraction Methods, Sources and Applications. *Polymers*, 15(16), 3473.
- Caviedes Rubio D, R. A. M. C., Alexandra Perdomo Gualtero, Daniel Rodríguez Acosta, Javier Sandoval. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*.
- COFOCE. (2024). Coordinadora de Fomento al Comercio Exterior. La COFOCE Informa record en exportaciones al cierre de cifras 2023. Retrieved from <https://cofoce.guanajuato.gob.mx/blog/cofoce-informa-record-en-exportaciones-al-cierre-de-cifras-2023/>
- Da Porto, C., Porretto, E. & Decorti, D. (2013). Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20.
- DiBartola, S. P. (2012). *Fluid, Electrolyte, and Acid-Base Disorders in Small Animal Practice* (Fourth ed.). St. Louis, Missouri. United States of America: ELSEVIER.
- Esmaeili, A. (2005). Chromium (III) Removal and Recovery from Tannery Wastewater by Precipitation Process. *Am. J. Appl. Sci.*, 2, 1471-1473.

- Fúnez, R. (2023). Solo 35% del agua usada en tenerías en León es tratada, alerta Cicur. . Retrieved from <https://periodicocorreo.com.mx/leon/solo-35-del-agua-usada-en-tenerias-en-leon-es-tratada-alerta-cicur-20230301-69108.html>. Último acceso: 18/09/2024
- H. Baltazar Campos, D. O. T., E. Kato Miranda y J.A. Arcibar Orozco. (2020). Remediación de la contaminación del agua del río turbio mediante humedales artificiales. C. CONACYT – CIATEC, A.C. *Centro de innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas*, 13. Retrieved from [https://ciatec.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1019/217/1/Arcibar Encuentro%20mujer%20Hazel 2020.pdf](https://ciatec.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1019/217/1/Arcibar%20Encuentro%20mujer%20Hazel%202020.pdf)
- Hendrickson, K. J., Benjamin, M. M., Ferguson J. F., Goebel, L., & Mercury, R. o. S. a. (1984). Spent COD Test Solutions. *Water Pollution Control Federation*, 56.
- Islas-Pelcastre, M. (2023). Manual de prácticas de biotecnología ambiental. Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo. Tulancingo, Hidalgo. México.
- Kaewbangkerd, K., Hamzeh, A., & Yongsawatdigul, J. (2023). Ultrasound-assisted extraction of collagen from broiler chicken trachea and its biochemical characterization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 95, 106372. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106372>
- Konica. (2022). Konica Minolta Sensing Americas. Entendiendo El Espacio de Color CIE L*A*B*. Retrieved from <https://sensing.konicaminolta.us/mx/blog/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/>. Última fecha de acceso: 25/04/25
- Lacerca M, A. (2018). *Curtición de cueros y pieles* (Vol. 2). Republica Argentina.
- LeatherNaturally. (2023). Resumen de los distintos tipos de curtido. Retrieved from https://www.leathernaturally.org/wp-content/uploads/2023/02/LN_FactSheet_Man_SUMMARY_OF_THE_DIFFERENT_TYPES_OF_TANNING-Stg-2.pdf. Último acceso: 25/04/2025
- Mañunga Tania, H. M. G., Alexandra Rodríguez Victoria, Alexander Villarreal Díaz. (2010). Tratamiento de residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales.
- Mella, B., Glanert, A. C., & Gutterres, M. (2015). Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 195-201. doi:<https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.007>
- MENACHO. (2023). Curtidos MENACHO. Cuero Curtido Vegetal vs Cuero Curtido al Cromo: ¿Cuál es la mejor opción? Retrieved from <https://curtidosmenacho.com/es/blog/news/cuero-curtido-vegetal-vs-cuero-curtido-al-cromo-cual-es-la-mejor-opcion>. Último acceso: 25/04/2025

- Montoya -Murillo , V. (2021). *Mejorar el proceso de teñido en cueros de tapicería automotriz color negro para minimizar el desteñimiento*. (Posgrado), León, Guanajuato.
- MS. (2020). Managmanet Solutions. La gestión de riesgos asociados. Retrieved from <https://www.managementsolutions.com/sites/default/files/publicaciones/esp/gestion-riesgos-cambio-climatico.pdf>. Último acceso: 25/04/25
- Muñoz Flores, J. (2016). *Evaluación del tono del iluminante sobre la medición de color a partir de imágenes digitales*. Universidad Benemerita de Puebla, Puebla. Retrieved from <https://repositorioinstitucional.buap.mx/items/d273fcb3-cf7d-41e9-be34-16164ba0333a>
- Natural, G. C. Q. (2000). *Manual de usos ecológicos de la cal*: Grupo Calidra Química natural.
- Padilla-Stevenel , M. F. (2005). *Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación Alcalina*. Universidad de las Ámericas Puebla, Cholula, Puebla. Retrieved from https://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leia/padilla_s_mf/
- Perré. (2021). El crecimiento de la industria del cuero y sus artesanos en México. Retrieved from <https://perre.mx/blogs/el-blog-de-perre/el-crecimiento-de-la-industria-del-cuero-y-sus-artesanos-en-mexico?srsId=AfmBOooO55Gn-vJ0s7GHDJnn7p3K2q1V4AX5tp78kmja6ZslOTraJ5n>. Último acceso: 25/05/2025
- Pierre, M. J. (2019). *Desarrollo de un método de digestión para extracción de cromo de virutas de las curtiembres aplicando ultrasonido*., Universidad en Quito, Ecuador.
- Quintero-Yepes, L., & Rodríguez-Valencia. (2020). Evaluación de tres tipos de cal para el tratamiento primario de las aguas residuales del café. *Cenicafé*.
- Rao, J. R., Chandrababu, N., Muralidharan, C., Nair, B. U., Rao, P., & Ramasami, T. (2003). Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. *Journal of Cleaner Production*, 11(5), 591-599.
- Santos De La Cruz, E. (2005, Enero). El ultrasonido y su aplicación. *Facultad de Ingeniería Industria*, 8, 25-28.
- Shen, L., Pang, S., Zhong, M., Sun, Y., Qayum, A., Liu, Y., . . . Ren, X. (2023). A comprehensive review of ultrasonic assisted extraction (UAE) for bioactive components: Principles, advantages, equipment, and combined technologies. *Ultrasonics Sonochemistry*, 101, 106646. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106646>

- Sivakumar, V., Verma, V., Swaminathan, G., & Rao, P. (2007). Use of ultrasound in chrome recovery process in leather industry. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 66.
- Suárez-Escobar, & Agudelo-Valencia. (2014). Tratamiento de agua residual procedente de la industria de curtiembres mediante humedales subsuperficiales usando zantedeschia aethiopica. *Avances. Investigación en Ingeniería*.
- Tabidi, M. (2020). Recovery and Reuse of Chromium Ions from Tannery Wastewater by Precipitation Reaction Method. *Preprints*, 1-8. doi:10.20944/preprints202009.0057.v1
- Talens Oliag, P. (2017). Evaluación del color y tolerancia de color en alimentos a través del espacio CIELAB. *RiuNet*. Retrieved from <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/83392/talens%20-%20evaluaci%C3%B3n%20del%20color%20y%20tolerancia%20de%20color%20en%20alimentos%20a%20trav%C3%A9s%20del%20espacio%20ciela b.pdf?sequence=1>. Último acceso 25/05/2025
- Tejada, R. (2017). *Tratamiento y sedimentación de la turbidez con cal en las aguas residuales de los relaves mineros de la unidad operativa minera* Universidad Nacional del Altiplano.
- Zhen-Ren, G., Guangming, Z., Jiande, F., & Xiudong, D. (2006). Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 14(1), 75-79. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.01.005>
- Živković, J., Janković, T., Menković, N. & Šavikin, K. (2019). Optimization of ultrasound-assisted extraction of isogentisin, gentiopicoside and total polyphenols from gentian root using response surface methodology. *Industrial Crops & Products*.