



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARRERA DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CROMO (Cr_2O_3) A
PARTIR DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA
CURTIEMBRE ANDALUZ DE LA CIUDAD DE AMBATO”**

Trabajo de Titulación:

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

QUÍMICO

AUTORES: JORGE MARCELO PILCO ARIAS

TANIA KATHERINE MIRANDA JINDE

DIRECTOR: Dr. JORGE EFREN SILVA YUMI

Riobamba-Ecuador

2020

© 2020, **Jorge Marcelo Pilco Arias & Tania Katherine Miranda Jinde**

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor

Nosotros Jorge Marcelo Pilco Arias y Tania Katherine Miranda Jinde, declaramos que el presente trabajo de titulación es de nuestra autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

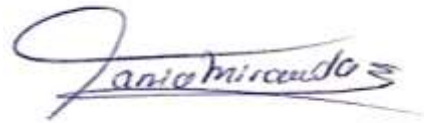
Como autores asumimos la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación; El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 28 de febrero de 2020.



Jorge Marcelo Pilco Arias

CI:0604058115



Tania Katherine Miranda Jinde

CI:1804390241

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE QUÍMICA

El Tribunal del trabajo de titulación certifica que: El trabajo de titulación: Tipo: Investigación, **“SINTESIS DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CROMO (Cr_2O_3) A PARTIR DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA CURTIEMBRE ANDALUZ DE LA CIUDAD DE AMBATO”**, realizado por **JORGE MARCELO PILCO ARIAS y TANIA KATHERINE MIRANDA JINDE**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del trabajo de titulación, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Ing. Carlos Alcívar Medina Serrano PRESIDENTE DEL TRIBUNAL		<u>2020-02-28</u>
Dr. Jorge Efrén Silva Yumi PhD DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACION		<u>2020-02-28</u>
Ing. Adrián Alejandro Rodríguez Pinos MIEMBRO DE TRIBUNAL		<u>2020-02-28</u>

TABLA DE CONTENIDO

INDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	x
ÍNDICE DE ANEXOS	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT.....	xiii
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

1	MARCO REFERENCIAL	5
1.1	El cromo	5
<i>1.1.1</i>	<i>Cromo como contaminante.....</i>	<i>5</i>
1.2	Curtiembre.....	5
<i>1.2.1</i>	<i>Etapas de producción.....</i>	<i>6</i>
<i>1.2.1.1</i>	<i>Ribera</i>	<i>6</i>
<i>1.2.1.2</i>	<i>Curtido.....</i>	<i>6</i>
<i>1.2.1.3</i>	<i>Post curtido.....</i>	<i>6</i>
<i>1.2.1.4</i>	<i>Acabado.....</i>	<i>7</i>
<i>1.2.2</i>	<i>Contaminación de la industria curtiembre</i>	<i>7</i>
1.3	Remoción de proteínas de las aguas de curtido	7
1.4	Tecnología de remoción del cromo	8
<i>1.4.1</i>	<i>Determinación de cromo en el agua residual.....</i>	<i>8</i>
<i>1.4.1.1</i>	<i>Método IUC 8 de la Unión Internacional de Químicos de la Industria del Cuero</i>	<i>8</i>
<i>1.4.1.2</i>	<i>Oxidación por peróxido de hidrogeno</i>	<i>8</i>
<i>1.4.2</i>	<i>Mecanismo de la remoción y recuperación del cromo trivalente mediante precipitación y acidificación</i>	<i>9</i>
1.5	Oxido de cromo.....	10
<i>1.5.1</i>	<i>Propiedades</i>	<i>11</i>
<i>1.5.2</i>	<i>Obtención del óxido de cromo.....</i>	<i>11</i>
<i>1.5.3</i>	<i>Aplicaciones</i>	<i>12</i>
<i>1.5.3.1</i>	<i>En la industria de la cerámica, vidrio y joyería.....</i>	<i>12</i>
<i>1.5.3.2</i>	<i>En revestimientos industriales</i>	<i>12</i>
<i>1.5.3.3</i>	<i>En la industria de los refractarios</i>	<i>12</i>

1.5.3.4	<i>En construcción</i>	13
1.5.3.5	<i>Como pigmento en variadas aplicaciones</i>	13
1.5.3.6	<i>En catálisis</i>	13
1.5.3.7	<i>En materiales magnéticos</i>	13
1.5.3.8	<i>Innovaciones recientes</i>	14
1.6	Factores que determinan el tamaño de las partículas	14
1.7	Técnicas de caracterización	15
1.7.1	<i>Microscopio electrónico de Barrido (SEM)</i>	15
1.7.2	<i>Espectroscopia de infrarrojo (IR)</i>	15
1.7.3	<i>Fluorescencia de rayos X (XRF)</i>	15
1.7.4	<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	16

CAPÍTULO II

2	MARCO METODOLOGICO	18
2.1	Localización del Estudio	18
2.1.1	<i>Población de estudio</i>	18
2.1.2	<i>Obtención de las muestras del agua residual del proceso de curtido</i>	18
2.1.3	<i>Técnicas de recolección de datos</i>	20
2.2	Diseño del experimento	21
2.2.1	<i>Hipótesis</i>	23
2.2.2	<i>Efecto de la concentración</i>	23
2.2.3	<i>Efecto de la temperatura de calcinación</i>	23
2.3	Materiales y equipos	23
2.3.1.1	<i>Materiales</i>	23
2.3.1.2	<i>Equipos</i>	24
2.3.1.3	<i>Reactivos</i>	24

CAPÍTULO III

3	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	25
3.1	Caracterización del agua residual	25
3.1.1	<i>Pruebas físicas</i>	25
3.1.1.1	<i>Determinación del color</i>	25
3.1.1.2	<i>Determinación del pH</i>	25
3.1.1.3	<i>Determinación de conductividad eléctrica</i>	26

3.1.1.4	<i>Determinación de la turbidez.....</i>	26
3.1.1.5	<i>Determinación de sólidos sedimentados</i>	26
3.1.2	<i>Pruebas químicas</i>	27
3.1.2.1	<i>Determinación de demanda química de oxígeno DQO</i>	27
3.1.2.2	<i>Determinación de demanda bioquímica de oxígeno DBO.....</i>	27
3.1.2.3	<i>Determinación de sulfatos.....</i>	28
3.1.2.4	<i>Determinación de Cr³⁺</i>	28
3.1.2.5	<i>Resultados de los análisis de agua residual del proceso de curtido</i>	30
3.2	<i>Parte experimental</i>	30
3.2.1	<i>Preparación de soluciones</i>	31
3.2.2	<i>Obtención de hidróxido de cromo</i>	31
3.2.3	<i>Óxido de cromo obtenido</i>	32
3.2.4	<i>Replicas realizadas</i>	32
3.2.5	<i>Porcentaje de Rendimiento en la obtención de óxido de cromo</i>	34
3.3	<i>Caracterización del material sintetizado en los ensayos</i>	35
3.3.1	<i>Espectroscopía infrarroja de los ensayos realizados con Sulfato Básico de Cromo</i>	35
3.3.1.1	<i>Comparación de espectros IR bibliográficos de partículas de Cr₂O₃</i>	37
3.3.2	<i>Microscopia electrónica de barrido (SEM).....</i>	39
3.3.3	<i>Espectroscopia de dispersión de rayos (EDS).....</i>	44
3.3.4	<i>Análisis de fluorescencia de rayos X portátil.....</i>	45
3.4	<i>Análisis del Diseño Experimental</i>	46
3.5	<i>Síntesis de óxido de cromo a partir de agua residual.....</i>	47
3.5.1	<i>Caracterización del material sintetizado a partir de agua residual de la curtiembre Andaluz de la ciudad de Ambato.....</i>	49
3.5.2	<i>Espectroscopia Infrarroja</i>	49
3.5.3	<i>Microscopia electrónica de barrido (SEM).....</i>	49
3.5.4	<i>Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)</i>	50
3.5.5	<i>Difracción de rayos X.....</i>	52
3.6	<i>Influencia de las variables.....</i>	54
3.6.1	<i>Estudio del efecto de la concentración de sulfato básico de cromo</i>	54
3.6.2	<i>Estudio del efecto de la temperatura de calcinación</i>	54
	CONCLUSIONES.....	55
	RECOMENDACIONES	56
	GLOSARIO	
	BIBLIOGRAFÍA	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Propiedades del Cr_2O_3	11
Tabla 2-1: Sustancias utilizadas en la etapa de curtido de cuero para guantes	20
Tabla 1-2: Variables a manipular	22
Tabla 2-2: Modelo experimental-Diseño factorial 3^2	22
Tabla 1-3: Valores del análisis físico-químico del agua residual del proceso de curtido	30
Tabla 2-3: Concentraciones de las soluciones preparadas de CrOHSO_4	31
Tabla 3-3: Masa de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtenido después del secado.....	31
Tabla 4-3: Óxido de cromo obtenido para los primeros 9 ensayos y sus características	32
Tabla 5-3: Masa de hidróxido de cromo obtenido de las réplicas realizadas	32
Tabla 6-3: Masa total de óxido de cromo obtenido en las 2 réplicas y sus características	33
Tabla 7-3: Rendimiento de óxido de cromo para los primeros 9 ensayos.....	34
Tabla 8-3: Rendimiento de las réplicas realizadas para la síntesis de óxido de cromo	34
Tabla 9-3: Porcentajes de óxidos presentes en las ensayos obtenidos	44
Tabla 10-3: Elementos de la muestra 2C(0,1 M; 700°C).....	45
Tabla 11-3: Tamaño de partículas tomadas del programa Image j	46
Tabla 12-3: Análisis de varianzas (ANOVA).....	46
Tabla 13-3: Cálculos en la síntesis de óxido obtenido con agua residual	48
Tabla 14-3: Rendimiento de óxido de cromo a partir del agua residual	48
Tabla 15-3: EDS del Cr_2O_3 sintetizado a partir de agua residual.....	51
Tabla 16-3: Elementos presentes en el material sintetizado a partir del agua residual	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: DRX por un material cristalino de acuerdo a la Ley de Bragg	16
Figura 1-2: Recolección de muestra de agua residual de la etapa de curtido.....	19
Figura 2-2: Muestras tomadas de 2 bombos.....	19
Figura 3-2: Sulfato básico de cromo	20
Figura 4-2: Especificaciones del Sulfato básico de cromo	20
Figura 5-2: Sulfato de Amonio	20
Figura 1-3: Lectura del color en el fotómetro	25
Figura 2-3: Medición del pH.....	26
Figura 3-3: Medición de la Turbidez.....	26
Figura 4-3: Colocación del agua residual en el tubo imhof.....	27
Figura 5-3: Sólidos suspendidos después de 2 horas.....	27
Figura 6-3: Muestra colocada en el digestor DQO.....	27
Figura 7-3: Lectura del valor DQO	27
Figura 8-3: Muestra colocada en la incubadora.....	28
Figura 9-3: Lectura del valor de sulfatos.....	28
Figura 10-3: Soluciones de agua residual y EDTA	29
Figura 11-3: Muestras sometidas a calor a 60°C.....	29
Figura 12-3: Muestras calentadas después de 2 horas	29
Figura 13-3: Lectura en el espectrofotómetro UV-Visible	29
Figura 14-3: Imagen SEM de partículas de Cr ₂ O ₃ (0,05 M; 400°C)	39
Figura 15-3: Imagen SEM de partículas de Cr ₂ O ₃ (0,05 M; 600°C)	40
Figura 16-3: Imagen SEM de partículas de Cr ₂ O ₃ (0,05 M; 700°C)	40
Figura 17-3: Imagen SEM de partículas de Cr ₂ O ₃ (0,1 M; 400°C)	41
Figura 18-3: Imagen SEM de partículas de Cr ₂ O ₃ (0,1 M; 600°C)	41
Figura 19-3: Imagen SEM de partículas de Cr ₂ O ₃ (0,1 M; 700°C)	42
Figura 20-3: Imagen SEM de partículas de Cr ₂ O ₃ (0,2 M; 400°C)	42
Figura 21-3: Imagen SEM de partículas de Cr ₂ O ₃ (0,2 M; 600°C)	43
Figura 22-3: Imagen SEM de partículas de Cr ₂ O ₃ (0,2 M; 700°C)	43
Figura 23-3: Imagen XRF de la muestra 2C (0,1 M; 700°C)	45
Figura 24-3: Imagen SEM de partículas de Cr ₂ O ₃ sintetizada a partir de agua residual	50

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-1: Determinación de cromo en baños y precipitados de $\text{Cr}(\text{OH})_3$	9
Gráfico 2-1: Diagrama Eh-pH para las especies del Cromo en solución.	10
Gráfico 1-2: Pasos realizados en la etapa de curtido al cromo por la Curtiduría Andaluz	19
Gráfico 2-2: Proceso de síntesis de Cr_2O_3 con aguas residuales de curtiembre	21
Gráfico 1-3: Espectros FTIR de los ensayos realizados a las condiciones 0,05M y 700°C , 600°C y 400°C	35
Gráfico 2-3: Espectros FTIR de ensayos realizados a las condiciones 0,1M y 700°C , 600°C y 400°C	35
Gráfico 3-3: Espectros FTIR de ensayos realizados a las condiciones 0,2M y 700°C , 600°C y 400°C	36
Gráfico 4-3: Espectro IR del material 1	37
Gráfico 5-3: Espectro FTIR de muestras de Cr_2O_3	38
Gráfico 6-3: Espectro IR de la síntesis de nanopartículas Cr_2O_3	38
Gráfico 7-3: Espectro EDS del ensayo 2C (0.1M; 700°C)	44
Gráfico 8-3: Interacción entre las variables concentración y temperatura	47
Gráfico 9-3: Espectro FTIR de óxido de cromo a partir de agua residual de curtiembre	49
Gráfico 10-3: Análisis EDS del material sintetizado a partir del agua residual	51
Gráfico 11-3: Patrón de difracción de rayos X en polvo de las partículas de Cr_2O_3	52
Gráfico 12-3: Patrón de difracción de rayos X en polvo de nanoestructuras de Cr_2O_3	53
Gráfico 13-3: Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de Cr_2O_3	53

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: SOLUCIONES DE SULFATO BÁSICO DE CROMO

ANEXO B: TOMA DE MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL DE LA CURTIEMBRE
ANDALUZ

ANEXO C: EQUIPOS PARA ANÁLISIS DE AGUA RESIDUAL

ANEXO D: EQUIPO DE ANÁLISIS IR

ANEXO E: MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).

ANEXO F: ANALIZADOR DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X PORTÁTIL

ANEXO G: TABLA 11 DEL TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN AMBIENTAL
SECUNDARIA DEL MINISTERIO DEL AMBIENTE REFORMA 2015

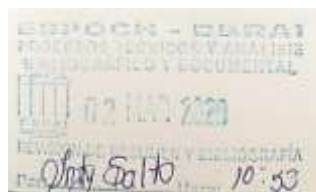
ANEXO H: TABLA DE CONVERSIONES PARA TRANSFORMAR LECTURAS DE Cr^{3+} A
 Cr_2O_3 Y CrOHSO_4

ANEXO I: FIGURAI-1 DETERMINACIÓN DE CROMO RESIDUAL EN BAÑOS DE
CURTIDO

RESUMEN

El propósito de este estudio fue sintetizar partículas de óxido de cromo aprovechando las aguas residuales de la curtiembre Andaluz de la ciudad de Ambato. Para ello se aplicó el método de precipitación con un total de 27 ensayos directamente con el sulfato básico de cromo a concentraciones (0,05; 0,1; 0,2) M reactivo primordial en la industria curtiembre y temperaturas de calcinación diferentes (400, 600, 700) °C, Para la síntesis se utilizó el hidróxido de amonio NH_4OH como agente precipitante hasta alcanzar un pH de 10, el precipitado fue filtrado y secado en una estufa a 70°C por 24 horas, la muestra secada se calcinó por 5 horas, luego se trituró y tamizó en un tamiz de 100 mallas. El material obtenido se caracterizó en un Espectrofotómetro Infrarrojo, Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) seguido de un análisis EDS y un análisis de Fluorescencia de rayos X portátil que permitieron determinar las condiciones ideales para aplicarlas al agua residual siguiendo el mismo método de síntesis. Mediante el SEM se pudo determinar la distribución del tamaño de partícula y el detector EDS determinó el contenido de óxido de cromo en los diferentes ensayos. Las variables como la concentración de CrOHSO_4 y la temperatura de calcinación fueron controladas para obtener las condiciones ideales de síntesis (0,1 M y 700°C) que se aplicaron al agua residual, a través de estas condiciones se pudo sintetizar las partículas de Cr_2O_3 con dichas aguas, que de igual forma se caracterizó mediante un Espectrofotómetro Infrarrojo para determinar los posibles compuestos existentes en el agua, la imagen obtenida en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) determinó que el tamaño de las partículas va de 0,33 μm a 0,51 μm seguido de un análisis EDS que confirmó la formación de óxido de cromo en el material obtenido así como la presencia de otros óxidos que se deben a las impurezas que presenta el agua residual. Con el análisis DRX se pudo comparar el patrón de difracción del material obtenido con el de diferentes investigaciones anteriores, los rangos angulares de difracción de la mayoría de los picos formados coinciden con los ángulos de difracción de las investigaciones ya mencionadas, lo que verifica la formación de Cr_2O_3 . Se recomienda realizar un análisis de Dispersión de luz dinámica DLS que permita determinar con mayor exactitud el tamaño promedio de las partículas.

Palabras Clave: <PRECIPITACIÓN COLOIDAL>, <AGUAS RESIDUALES>, <ÓXIDO DE CROMO (Cr_2O_3)>, <CURTIDO MINERAL>, <SULFATO BÁSICO DE CROMO>, <CONCENTRACIÓN MOLAR>, <CALCINACIÓN>, <PATRÓN DE DIFRACCIÓN>, <RED CRISTALINA>, <DIFRACTOGRAMA>.



ABSTRACT

The purpose of this study was to synthesize chromium oxide particles using the wastewater from the Andaluz tannery located in Ambato city. For this purpose, the precipitation method was applied with a total of 27 tests directly with the basic chromium sulfate at concentrations (0,05; 0,1; 0,2)M primary reagent in the tanning industry and different calcination temperatures (400, 600, 700)°C, for the synthesis, ammonium hydroxide NH₄OH was used as precipitating agent until reaching a pH of 10, the precipitate was filtered and dried in an oven at 70°C for 24 hours, the dried sample was calcined for 5 hours, then crushed and sieved on a 100 mesh sieve. The material obtained was characterized in an Infrared Spectrophotometer, Scanning Electron Microscope (SEM) followed by EDX analysis and portable X-ray Fluorescence analysis that allowed to determine the ideal conditions to apply them to the wastewater following the same synthesis method. By using SEM, the particle size distribution could be determined and the EDX detector established the chromium oxide content in the different tests. Variables such as CrOHSO₄ concentration and calcination temperature were controlled to obtain the perfect condition for synthesis (0,1M and 700°C) that were applied to the wastewater. Through these conditions, the Cr₂O₃ particles could be synthesized with the wastewater, which was also characterized by an Infrared Spectrophotometer in order to determine the possible compounds in the water, the obtained in the Scanning Electronic Microscope (SEM) was able to determine that the particle size ranges from 0.33 um to 0,51 um followed by an EDX analysis that confirmed the formation of chromium oxide in the material obtained as well as the presence of other oxides that are due to the impurities in the wastewater. With the XRD analysis it was possible to compare the diffraction pattern of the material obtained with that of different previous investigations. The angular angles of diffraction of most of the peaks formed coincide with the diffraction angles of the aforementioned investigation, which verifies the formation of Cr₂O₃. It is recommended that a Dynamic Light Scattering (DLS) analysis be performed to determine the average particle size with greater accuracy.

Keywords: <COLLOIDAL PRECIPITATION>, <WASTEWATER>, <CHROMIUM OXIDE (Cr₂O₃)>, <MINERAL TANNING>, <BASIC CHROMIUM SULFATE>, <MOLAR CONCENTRATION>, <CALCINATION>, <DIFFRACTION PATTERN>, <CRYSTALLINE NETWORK>, <DIFFRACTOGRAM>.



INTRODUCCIÓN

En Ecuador, la industria del cuero es una de las mayores actividades económicas de la provincia de Tungurahua con un alrededor de 50 curtiembres, aquí se procesa el 90% del cuero de todo el país, donde el 76% se destina a la elaboración de calzado que se cubre a escala nacional, sin embargo, ciertos ríos como el Ambato y el Pachanlica son afectados por las grandes descargas de aguas servidas que provienen de desechos de las curtiembres seguido por desechos de la industria textil, papel, alimentos, etc., afectando a las comunidades aledañas a las cuencas de los ríos.(Medina y Pozo, 2016, p. 85)

El curtido de pieles presenta alto consumo de niveles de agua por lo tanto genera gran cantidad de agua residual acompañado de materia orgánica, sal, sólidos, grasas y algunos contaminantes por los agentes químicos utilizados en el proceso como cromo, amoníaco, sulfuros. La característica que llegue a tener el agua residual depende del tipo de operación y proceso que pueda utilizar cada industria para obtener el producto deseado, así como de la técnica o método para conservar las pieles y que sustancias químicas utilicen para cada proceso. (Golder, Samanta y Ray, 2007, p. 2)

La toxicidad crónica del cromo trivalente (Cr III) (0.5 ppm) es menor que el cromo hexavalente (Cr VI) (1.0 ppm). Sin embargo, las descargas de efluentes con cromo III en cuerpos receptores con menor dilución de agua pueden provocar una toxicidad por cromo, aunque en este estado puede ser esencial para promover el trabajo de la insulina en los seres humanos (Mayta y Mayta 2017, p. 332). El cromo (VI) en el ser humano puede causar ciertas reacciones alérgicas e irritaciones en la piel, sangrado de nariz, erupciones cutáneas, malestar estomacal, incluso una alteración en el material genético y estas alteraciones pueden producir mutaciones en el tracto gastrointestinal.

La industria curtiembre utiliza principalmente sulfato básico de cromo (III) en el procesamiento de los cueros, terminada esta etapa se descargan grandes cantidades de cromo (III) como aguas residuales vertidas al alcantarillado o bien estas aguas son llevadas a plantas de tratamiento propias de la fábrica, los lodos formados son llevados a rellenos sanitarios exclusivos para desechos de las industrias, en otras palabras no se aprovechan estos residuos para generar nueva materia prima por lo tanto seguirán contribuyendo a la contaminación ambiental de la misma forma que lo harían las aguas residuales.(Carmona y Ortiz 2015, p. 117)

Desde el punto de vista ambiental las curtiembres han sido consideradas como industrias contaminantes netas, sin embargo, son quienes aprovechan subproductos putrescibles de un animal para crear múltiples artículos a base de cuero.

Después del proceso de curtido las aguas residuales obtenidas en la descarga contienen una mayor proporción de cromo trivalente que es menos tóxico, sin embargo, este cromo (III) puede transformarse en cromo hexavalente por un proceso de oxidación de acuerdo a las condiciones en las que se encuentre esta agua descargada en suelos y vertientes de ríos cercanos a los sectores industriales. Un análisis no específico es el DQO conocido como demanda química de oxígeno que puede ser de gran ayuda para los requerimientos de oxígeno de los efluentes industriales, en los cuales el DBO o demanda bioquímica de oxígeno no resulta eficaz debido a que estas aguas residuales presentan tóxicos o sustancias inhibidoras. Las concentraciones altas de DQO en las descargas de agua residual puede generar desoxigenación del agua afectando el requerimiento de oxígeno en los organismos acuáticos. (Mayta y Mayta 2017, p. 332)

En la actualidad no existen curtidurías que aprovechen sus aguas residuales provenientes del proceso de curtido, pero existe interés por parte de algunas de estas en implementar procesos que les beneficien económicamente («Curtiduría Tungurahua S.A», 2016, p. 4), por lo que vemos una oportunidad de encontrar un uso idóneo del cromo presente en las aguas residuales para transformarlos en un subproducto útil.

Estudios realizados demuestran que las curtiembres generan aguas residuales con la presencia de cromo con características tóxicas y efectos negativos para la salud y el medio ambiente, estos desechos resultan inútiles si no se da un tratamiento adecuado (Masabanda, Echezaray y Delgado, 2017, p. 43). Se espera que nuestro proyecto sirva de modelo para futuras investigaciones que faciliten la descontaminación de efluentes de descarga mediante la utilización de las aguas residuales y el aprovechamiento del cromo presente para la obtención de productos útiles como partículas de óxido de cromo, reduciendo daños al alcantarillado, infraestructura y maquinaria de estas empresas.

Las partículas y nanopartículas de Cr_2O_3 están siendo ampliamente investigadas en la actualidad, debido a sus numerosas aplicaciones como material de absorción de H_2 , pigmentos, catalizadores, revestimientos, baterías recargables, materiales refractarios, piezoeléctricos y electrocrómicos, tintas de impresoras entre otros. (Rasooli, Saman y Kabskar 2018, p. 6469-6470)

Existen algunos métodos para la síntesis de partículas de Cr_2O_3 , sin embargo, se ha elegido el método de precipitación debido a que es un método económicamente viable y fácil de acoplar a la industria. (Sangwan y Kumar, 2017, p. 205)

Algunas industrias curtientes cuentan con procesos de recuperación para el sulfato básico de cromo, donde por cada tonelada de piel procesada existe un ahorro del 8% en la compra de este reactivo (Morocho 2017, p. 21), sin embargo la recuperación implica una serie de etapas y el uso de H_2SO_4 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por lo que algunas empresas evitan realizar este proceso, además que el sulfato básico de cromo recuperado no tiene el mismo rendimiento que el producto recién comprado.

Al acoplar este método, la industria podría obtener ingresos adicionales y reducir los costos que implica la recuperación de Sulfato básico de cromo debido al precio del ácido sulfúrico para la formación de la sal. El valor comercial de 1 kg de sulfato básico de cromo es de \$ 0.80, mientras que el 1kg de óxido de cromo (100 nm) cuesta \$ 4.73 (Sigma Aldrich 2019), superándolo por 6 veces más su precio, por lo tanto, producir partículas de óxido de cromo resulta más rentable que recuperar sulfato de cromo.

Las partículas de óxido de metales de transición constituyen una extensa variedad de materiales que han sido investigados por sus amplias propiedades magnéticas, electrónicas y medicinales. Gracias a su importante aplicación en el campo de la ciencia y la tecnología se ha dado un gran valor a las partículas de Cr_2O_3 , debido a que estudios más específicos demuestran la utilidad de éstas partículas como materiales resistentes a la corrosión, a temperaturas altas y como materiales de absorción de H_2 , pigmentos, catalizadores, revestimientos, baterías recargables, materiales refractarios, piezoeléctricos y electrocrómicos. (Jaswal et al. 2014, p. 560-562)

Debido a la demanda de artículos de cuero, en Ecuador se ha generado un incremento considerable de las industrias curtiembres en la ciudad de Ambato, provincia de Tungurahua, donde se produce actualmente la mayor cantidad de cuero comercial de todo el país. La expansión descontrolada ha ocasionado un gran impacto ambiental a nivel local por las aguas residuales del sector curtidor, debido al manejo de sustancias químicas principalmente del sulfato básico de cromo, estas aguas residuales no tratadas se descargan a la red de alcantarillado y por ende hacia las grandes masas de agua resultando tóxicos y ocasionando daños irreparables (Corredor, 2006, p. 22). Para someter al cuero a diferentes cambios las industrias curtientes pueden realizar el curtido vegetal utilizando taninos o el curtido mineral utilizando óxidos y sales de cromo o aluminio con el fin de dar mayor resistencia al cuero a la descomposición física y biológica dando como resultado una prenda duradera, suave y de buena calidad.

Los Nanomateriales de algunos metales de transición como el cromo poseen un gran valor comercial, debido a sus múltiples aplicaciones. Se han llevado a cabo varias investigaciones de síntesis de partículas de Cr_2O_3 a nivel de laboratorio que involucran técnicas como: gelificación, método sol – gel, oxidación de cromo, reacción mecanoquímica, reducción química en solventes acuosos, plasma de microondas, deposición inducida por láser, reacción sonoquímica, termólisis y otros. A pesar de ser técnicas muy eficientes tienen dificultad para industrializarlos, ya sea por su complejidad, costos elevados o equipos sofisticados, a diferencia del método de precipitación y síntesis hidrotérmica que son métodos más sencillos. (Pardo, Calatayud y Alarcón 2017, p. 24)

OBJETIVOS

Objetivo General

- Sintetizar partículas de óxido de cromo (Cr_2O_3) por el método de precipitación a partir de aguas residuales de la curtiembre Andaluz de la ciudad de Ambato.

Objetivos Específicos

- Sintetizar partículas de óxido de cromo a partir de sales de cromo utilizadas en el proceso de curtido mineral mediante el método de precipitación.
- Determinar las condiciones de pre-acondicionamiento del agua residual proveniente de la industria curtiembre para la síntesis de partículas de óxido de cromo.
- Caracterizar las partículas de óxido de cromo obtenidas a partir del agua residual proveniente de la industria curtiembre.

CAPÍTULO I

1 MARCO REFERENCIAL

1.1 El cromo

Está ubicado en el grupo VIB de la tabla periódica, es un metal de transición, con una coloración gris brillante, se conoce algunos estados de oxidación, entre los más relevantes el Cr (III), necesario para los procesos químicos y bioquímicos indispensable para la vida y el Cr (VI), que es sumamente tóxico para el ser humano y el ambiente

En la naturaleza el cromo se lo puede encontrar en suelos y agua como Cr (III) o Cr (VI), también puede encontrarse en forma de óxido de cromo, trióxido de cromo, sulfato de cromo, dicromato y ácido crómico. El Cr (VI) de suelos y agua en presencia de materia orgánica puede ser reducido a Cr (III), aunque las elevadas concentraciones de cromo en estado hexavalente pueden sobrepasar esta capacidad de reducción e impediría su rápida eliminación. (Severiche Sierra y González García 2013, p. 23)

1.1.1 *Cromo como contaminante*

El cromo al ser utilizado en las curtidurías se presenta como Cr (III) y por procesos de oxidación puede transformarse a Cr (VI) siendo tóxicos para el ser humano y el ambiente (CEPIS, 1993, p. 61-65), considerándose uno de los tantos agentes contaminantes que se maneja en este tipo de industrias y puede permanecer por largo tiempo como partículas suspendidas o formando complejos insolubles si no se trata a tiempo.

1.2 Curtiembre

Es toda industria donde la piel de los animales, principalmente vacunos y ovinos es sometida a diferentes procesos y tratamientos que involucran la utilización de agentes curtientes, con el fin de disminuir los poros de la piel mediante modificaciones físicas y químicas para conseguir un material duradero, poco permeable, suave y flexible, al producto terminado se le denomina cuero o piel curtida. (Téllez, Carvajal y Gaitán 2004, p. 56,57)

1.2.1 Etapas de producción

Una vez que la piel del animal llegue a la curtiembre se almacenan en saladeros para evitar su descomposición o putrefacción y se conserve con las mejores características posibles hasta que llegue la hora de procesarlos según las diferentes etapas. (Tapia, 2006, p. 12)

En la mayoría de industrias las etapas del proceso de curtido es el mismo, en las empresas grandes, medianas o artesanales del cantón Ambato, el proceso que se utiliza consta de ribera, curtido, post curtido y acabado. (Ortiz 2018, p. 6)

1.2.1.1 Ribera

Esta etapa consiste en limpiar el cuero antes de someterle a la etapa de curtido, se remueve la grasa, carne y pelos en exceso que pueda contener la piel del animal y acondicionarlo a un grado de humedad adecuado. (Masabanda, Echegaray y Delgado 2017, p. 42)

1.2.1.2 Curtido

En este proceso se procura que el material sea resistente a los procesos de descomposición físicos, químicos o biológicos donde el consumo de agua es mínimo y obteniéndose al final de la etapa un efluente de pH bajo. (Corredor, 2006, p. 15), dependiendo del producto puede ser por:

Curtido mineral: Proceso por el cual se estabiliza el colágeno de la piel mediante sales de cromo trivalente en varias proporciones, formaldehído y sales metálicas. Los líquidos producidos tienen un contenido bajo de DBO5 y DQO, pero cantidades altas de ácidos y sales con algunos residuos de carne, pelo o grasa.

Curtido vegetal: este proceso se utilizan los taninos, que son obtenidos de la corteza de árboles como el quebracho, castaño y mimosa y que además se le agregan otras sustancias químicas como sulfato de amonio, bisulfato de sodio y enzimas. El agua producida es coloreada, con desechos ácidos y alcalinos.

1.2.1.3 Post curtido

Es la incorporación de aceites y tintes en sustitución de la grasa natural de la piel, se eliminan las imperfecciones y se homogeniza de manera manual el cuero. Se realiza también un neutralizado, lavado con álcalis fuertes y débiles que ayuden a disminuir la acidez del cuero. Por último, se

hace un teñido y engrasado para que se impregne al cuero el color deseado mediante barnizado. (Masabanda, Echegaray y Delgado, 2017, p. 46)

1.2.1.4 Acabado

Se realiza trabajos mecánicos para que el cuero obtenga forma y alisado, mediante pistolas de pigmentación se da color, brillo, textura para que el cuero tenga un tratamiento químico superficial y sea lanzado al mercado. (Téllez, Carvajal y Gaitán, 2004, p. 54)

1.2.2 Contaminación de la industria curtiembre

Una tonelada de cuero crudo abarca cerca de 500 kg de sustancias químicas que se emplean en el proceso de curtido y se estima que un 85% de los químicos no se incorporan al cuero terminado. Durante la producción es necesaria la eliminación de la mayor parte de componentes de la piel como restos de carne, grasa y pelos, aprovechando solo el 20% del peso y el 80% restante es descartado como desecho. Una consecuencia directa es la acumulación de residuos sólidos y efluentes líquidos mezclados de compuestos inorgánicos y orgánicos haciendo que la industria sea muy contaminante.

Se pueden identificar algunos impactos ambientales que se generan por el proceso de curtido.

Los desechos de las curtiembres producen efectos negativos en el agua, reduciendo el oxígeno disuelto y aumentando la salinidad, este efecto es muy grave en las aguas subterráneas por la poca disponibilidad de oxígeno.

El suelo se ve afectado en su porosidad y contextura porque causa una erosión acelerada y la permeabilidad va disminuyendo, las grasas y aceites que se colocan en los vacíos del suelo alteran la aireación y el flujo del agua modificando las condiciones de drenaje. (Pei y Zhang, 2008, p. 2)

La devastación biótica tiene un alto impacto negativo en la vida acuática porque destruye especies macro y micro invertebrados y por ende los peces y anfibios que disponen de esta fuente natural.

1.3 Remoción de proteínas de las aguas de curtido

Con el objetivo de evitar acumulaciones y saturación de las proteínas en las aguas de curtido se lo realiza mediante un proceso bioquímico de desnaturalización de la proteína. La proteína de conformación globular debe tomar una conformación filamentosa para que pueda precipitar, por ende, hay que romper sus enlaces para llevar a cabo la desnaturalización proteica, esto es posible produciendo cambios en el pH, agitación molecular o variaciones bruscas de temperatura, siendo la alteración de pH el método más utilizado en la industria curtiembre añadiendo compuestos ácidos especialmente con ácido sulfúrico. (Vinueza., 2012, p. 17-21)

1.4 Tecnología de remoción del cromo

Actualmente debido a la importancia que se le ha dado a la remoción de compuestos tóxicos principalmente de sulfato básico de cromo presente en las aguas residuales de las curtiembres, se ha implementado tratamientos eficientes y menos costosos que a través del uso de sustratos o sistemas biológicos, que permitirán la eliminación de contaminantes inorgánicos de forma más sencilla y eficaz. Estas tecnologías toman un papel preponderante, hoy en día el método más implementado para la remoción del cromo hexavalente es la utilización de bioadsorbentes, puesto que, se logran remociones significativas e importantes del metal pesado a escala de laboratorio. (Chávez, 2010, p. 48)

1.4.1 Determinación de cromo en el agua residual

1.4.1.1 Método IUC 8 de la Unión Internacional de Químicos de la Industria del Cuero

Consiste en oxidar el cromo trivalente por la acción del ácido perclórico y después valorar el cromato obtenido por yodometría (Método de Titulación Indirecto). La yodometría es un método de oxidación-reducción, que valora sustancias reductoras mediante soluciones de yodo, y a estas por medio de disolución patrón de tiosulfato sódico. (Vinueza, 2012, p. 17)

1.4.1.2 Oxidación por peróxido de hidrogeno

En medio básico el Cr^{3+} pasa a ser CrO_4^{2-} , posteriormente se transformaría a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ lo que da como resultado una disminución de pH de la solución, finalmente con H_2O_2 se lo reduciría cuantitativamente como Cr(III).

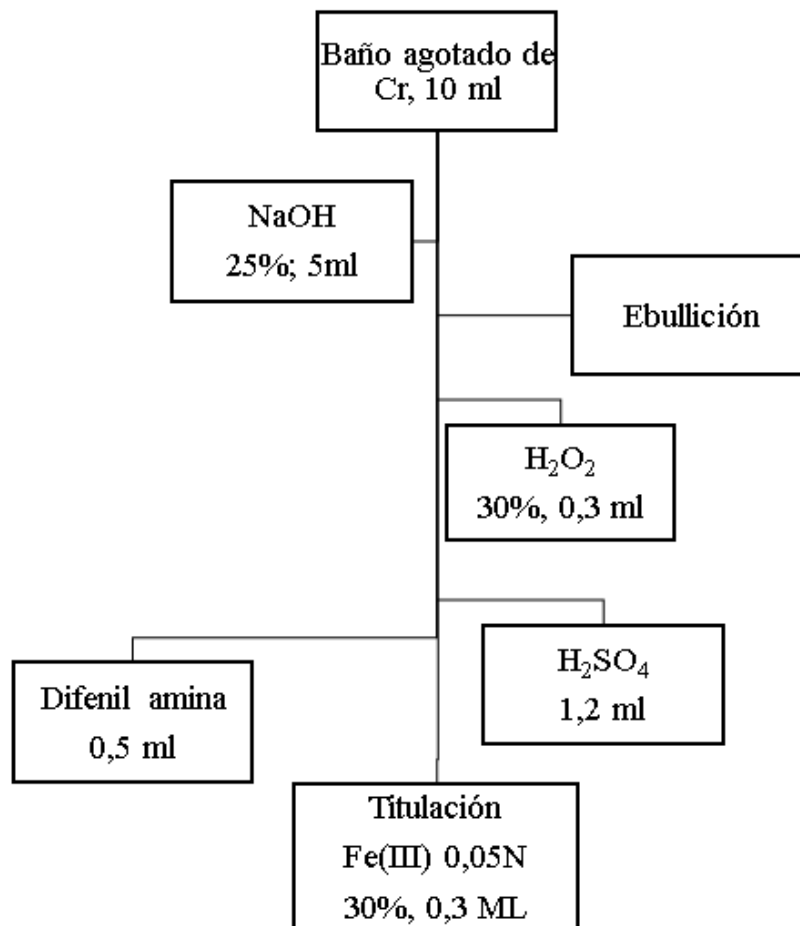


Gráfico 1-1: Determinación de cromo en baños y precipitados de $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Fuente: (Vinueza, 2012, p. 17)

1.4.2 Mecanismo de la remoción y recuperación del cromo trivalente mediante precipitación y acidificación

El cromo es un metal con características anfotéricas. Se ha realizado estudios de su hidrolisis en relación al aumento de pH obteniendo principalmente Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ y $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.

En el diagrama Eh-pH para las especies del cromo en solución acuosa **Figura 1.2** se observa que la forma predominante del cromo trivalente a un pH menor que 3 es Cr^{3+} . La especie CrOH^{2+} se forma en un intervalo muy estrecho de pH, entre 6.27 y 6.84. Entre pH 7 y 11, la forma predominante es $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ y la solubilidad del hidróxido es mínima. A mayores valores de pH se forma $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ y aumenta la solubilidad del cromo.

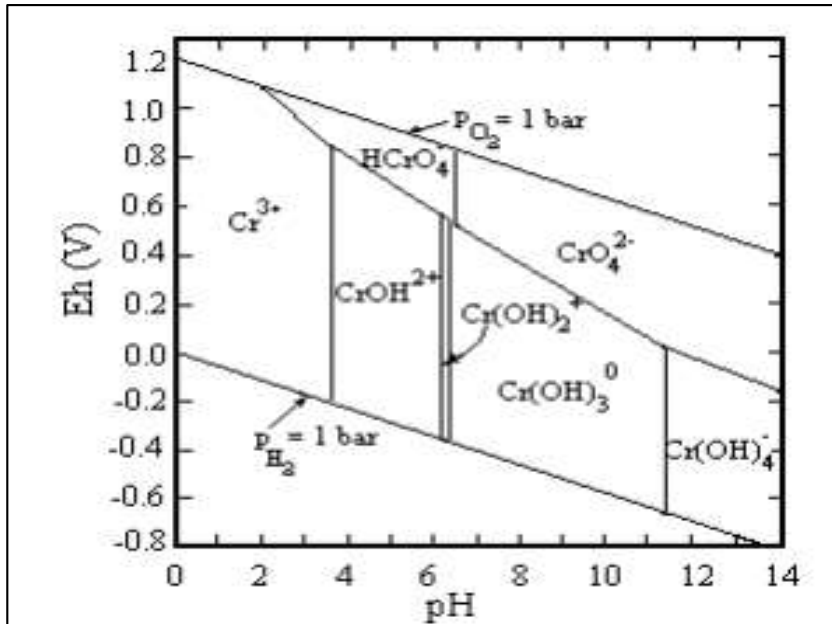
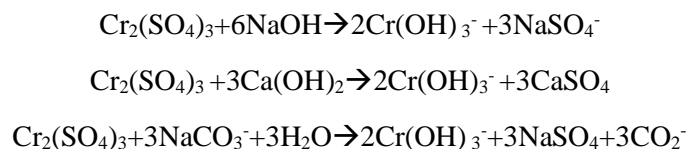


Gráfico 2-1: Diagrama Eh-pH para las especies del Cromo en solución.

Fuente: (Mijaylova et al., 2015, p. 4,5)

No se han encontrado evidencias de la ocurrencia de complejos polinucleares del tipo Cr_m(OH)_n 3m-n. Los sulfuros y los carbonatos del cromo son inestables. Todo esto indica que los reactivos precipitantes más factibles para la remoción del cromo trivalente son los hidróxidos, pero para la precipitación también pueden ser utilizados otros agentes alcalinos, como por ejemplo los carbonatos. Los hidróxidos que han encontrado mayor aplicación en la práctica son NaOH y Ca(OH)₂. De los carbonatos, por su alta solubilidad y fácil manejo, el Na₂CO₃ presenta mayor interés. (Mijaylova et al., 2015, p. 4,5)

Considerando que el cromo trivalente presente en las aguas residuales por tratar es generalmente un sulfato, las reacciones con los tres reactivos precipitantes serán:



1.5 Óxido de cromo

El óxido de cromo (III) u óxido crómico es un compuesto metálico sólido e inorgánico de color verde cuya fórmula es (Cr₂O₃). En la naturaleza, se encuentra en la eskolita, un mineral raro. (Stea, 2019). No se conocen depósitos naturales aprovechables de óxido de cromo (III). (Stea, 2019). El óxido α-Cr₂O₃ posee una estructura cristalino hexagonal romboédrico (Stea, 2019)

1.5.1 Propiedades

Tabla 1-1: Propiedades del Cr₂O₃

Estado físico: Sólido cristalino.	pH: 6.
Peso molecular: 151,99 g/mol.	Índice de refracción: 2,551.
Densidad: 5,22 g/cm ³	
Punto de fusión: Funde a 2435 °C	Dureza Mohs: 9 (sus cristales son extremadamente duros).
Solubilidad: Cuando ha sido calentado a altas temperaturas resulta prácticamente insoluble en agua (3 microgramos/L a 20°C); insoluble en alcoholes y acetona; ligeramente soluble en ácidos y álcalis; Soluble en ácido perclórico (HClO ₄) al 70%, en el cual se descompone.	
Otras propiedades	
<ul style="list-style-type: none">– Si se calcina fuertemente se vuelve inerte hacia ácidos y bases, es resistente químicamente a ácidos, álcalis y altas temperaturas y extremadamente estable al SO₂.– Su forma hidratada Cr₂O₃.nH₂O son anfotéricos, disolviéndose fácilmente en ácido para dar aqua-iones [Cr(H₂O)₆]³⁺, y en álcali concentrado para formar “cromitos”.– Posee una resistencia sobresaliente a la luz debido a que sus cristales presentan opacidad, alta atenuación UV y transparencia a la luz visible.– Es un material extremadamente duro, puede rayar el cuarzo, topacio y circonio.– Su hidrato Cr₂O₃.nH₂O (donde n ≅ 2) no tiene estabilidad térmica, su agua de hidratación limita su aplicabilidad a menos de 260 °C. Presenta baja capacidad de teñido y rango limitado de matices.– El hidrato posee una tonalidad verde-azulada muy limpia y brillante. Es semitransparente, presenta baja opacidad, excelente resistencia a la luz y resistencia a los álcalis.– El Cr₂O₃ no se clasifica como material peligroso y se considera un polvo fino inerte. No está sujeto a regulaciones internacionales de transporte.– No irrita la piel ni las mucosas.	

Fuente: (Stea 2019)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2019

1.5.2 Obtención del óxido de cromo

Se lo obtiene calentando Cr₂O₃ hidratado (Cr₂O₃.nH₂O), también de la calcinación del óxido de cromo (VI) (CrO₃). Para obtenerlo con mayor pureza el dicromato de amonio (NH₄)₂Cr₂O₇ se descompone a 200 °C. Industrialmente se produce por reducción del dicromato de sodio (Na₂Cr₂O₇) sólido con azufre. Mientras mayor sea su tamaño de partícula este presentará un azul mientras que a menor tamaño se observará un verde brillante con matiz amarillento. (Bolívar, 2018)

1.5.3 Aplicaciones

Las propiedades de las partículas el óxido de cromo, Cr_2O_3 , también denominado cromia (Pardo, Calatayud y Alarcón, 2017, p. 2) dependen de parámetros tales como su tamaño, forma, cristalinidad e incluso la naturaleza de la superficie.

Las partículas de óxido de cromo, Cr_2O_3 son importantes en aplicaciones específicas que abarcan materiales de alta temperatura y resistentes al desgaste.(Pardo, Calatayud y Alarcón, 2017, p. 2; Jaswal et al., 2014, p. 2) y otros usos donde las propiedades ópticas son críticas en este caso la alta reflectividad que posee este material y su estabilidad al intemperie. Algunas de estas aplicaciones se deben a su alta resistencia a la oxidación y temperatura de fusión (Makhlouf et al. 2013, p. 333; Sangwan y Kumar 2017, p. 2; Pardo, Calatayud y Alarcón, 2017, p. 1,2)

1.5.3.1 En la industria de la cerámica, vidrio y joyería

Es un valioso colorante de cerámica vidriería y joyería debido a su alta resistencia química y a altas temperaturas, el Cr_2O_3 calcinado se emplea como colorante o pigmento vitrificable en la fabricación de cerámica, en esmaltes de porcelana, mezclas para vidrios y gemas sintéticas. (Raza, Kanwal y Riaz, 2016; Grande, 2007; Pardo, Calatayud y Alarcón, 2017), en gemas como el rubí el Cr_2O_3 es añadido como impureza en la red cristalina del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Su dureza y abrasión lo convierte en un agente de pulido y molienda.

1.5.3.2 En revestimientos industriales

Muy útil para protección térmica y resistencia al desgaste como es el caso de los motores de turbinas de gas en la industria aeroespacial. Los revestimientos con óxido de cromo proporcionan una excelente resistencia a ambientes corrosivos y puede aplicarse mediante pulverización térmica (atomización o rocío en caliente), además protege a los materiales contra el desgaste abrasivo, siendo el recubrimiento por deposición con plasma el que confiere mejores resultados. También se emplea como colorante de pinturas para el recubrimiento de bobinas. (Makhlouf et al., 2013, p. 334)

1.5.3.3 En la industria de los refractarios

Se considera un material refractario importante por su alta temperatura de punto de fusión y resistencia a la oxidación, se emplea en la producción de concretos y ladrillos basado en alúmina. (Raza, Kanwal y Riaz 2016; Grande, 2007; Pardo, Calatayud y Alarcón, 2017)

1.5.3.4 En construcción

En lo que respecta a nanopartículas el óxido de cromo funciona como aditivo de refuerzo al cemento, incrementando sus características mecánicas, también es añadido como colorante de roca granulada para techos de asfalto, cemento, concreto, construcciones de acero, recubrimientos de exteriores de alta calidad y fachadas (pinturas emulsionables) para resistir condiciones atmosféricas, luz y calor. (Hyeon et al., 2014, p. 1,2)

1.5.3.5 Como pigmento en variadas aplicaciones

El óxido de cromo es un pigmento no tóxico que se utiliza en la fabricación de juguetes, plásticos, tintas de impresión, pinturas que entran en contacto con alimentos y productos farmacéuticos, cosméticos (especialmente su hidrato),

Soporta el proceso de vulcanización y no se degrada por lo que se usa como pigmento de gomas. El óxido de cromo hidratado gracias a su transparencia proporciona acabados metálicos de automóviles.

1.5.3.6 En catálisis

De acuerdo a (Pei y Zhang 2008; Pardo, Calatayud y Alarcón, 2017; Makhoul et al., 2013; Jaswal et al., 2014) el óxido de cromo ya sea solo o en combinación con otros óxidos como la alúmina, se emplea como catalizador heterogéneo en reacciones de química orgánica o inorgánica como:

Hidrogenación de ésteres o aldehídos para formar alcoholes.

Obtención de amoníaco (NH_3) utilizando solo nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2).

Deshidrogenación de alcanos con CO_2 para producir propeno e isobuteno (reacción de óxido-reducción en conjunto con óxido de cromo (VI)).

Además, las nanopartículas de Cr_2O_3 parecen ser candidatos prometedores para la división general de agua catalítica. (Hyeon et al., 2014, p. 1,2)

1.5.3.7 En materiales magnéticos

Ha sido añadido en pequeñas cantidades a materiales magnéticos de cintas de audio y vídeo impartiendo un efecto autolimpiante a los cabezales de sonido.

1.5.3.8 *Innovaciones recientes*

Las nanopartículas de óxido de cromo funcionan como aditivo para mejorar la absorción de hidrógeno por Mg (Sangwan y Kumar 2017; Pei y Zhang 2008) y la fabricación de pantallas de cristal líquido (Jaswal et al., 2014, p. 2,3)

En un estudio para determinar el comportamiento de ciertas bacterias ante los nanoóxidos metálicos se ha descubierto la capacidad del óxido de cromo como agente antibacteriano contra dos cepas bacterianas gramnegativas, *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa* (Raza, Kanwal y Riaz, 2016, p. 1)

Se ha desarrollado los “pigmentos fríos” los cuales prometen controlar la acumulación de calor de los ambientes, dichos pigmentos serían aplicados a techos, automóviles y tapicería. Para ello se dopa nanopartículas de Cr_2O_3 con sales de elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras, como el lantano y el praseodimio logrando una alta reflectancia solar del IR cercano. Una mayor reflectancia NIR depende de factores como el tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula y el índice de refracción del material (Makhlouf, Salah A. et al., 2013, p. 333). Se utiliza en aplicaciones militares de camuflaje ya que refleja la radiación IR de forma similar a la clorofila de las plantas por lo tanto el material parece follaje.

1.6 Factores que determinan el tamaño de las partículas

La concentración inicial de los reactivos y la temperatura de estabilización de la reacción son factores que pueden determinar el tamaño, forma, distribución y naturaleza de las partículas debido a la descomposición térmica a altas temperaturas. (Hyeon et al., 2014, p. 3)

La concentración de las especies precursoras puede determinar la forma de las partículas y con el fin de reducir la energía superficial la forma de la partícula tiende a ser esférica. El crecimiento de las partículas se puede controlar termodinámicamente si la concentración de los precursores es baja y si la concentración de los precursores es alta el crecimiento de las partículas se puede controlar cinéticamente y dichas especies se acoplan preferentemente a las caras cristalinas con mayor energía superficial dando lugar a partículas con formas diferentes a la esférica tales como cubos o tetraedros. (Coral, 2017, p. 211)

El alcanzar elevadas temperaturas permite obtener partículas muy cristalinas debido a que los átomos poseen suficiente energía para ordenarse dentro de la partícula. El surfactante es otro precursor capaz de formar una esfera dinámica de coordinación en la superficie de las partículas

durante su crecimiento siendo este precursor el que influye en el tamaño de la partícula con tamaños entre 4 y 20 nm. (Laurent et al., 2008, p. 5-7)

1.7 Técnicas de caracterización

1.7.1 Microscopio electrónico de Barrido (SEM)

Este tipo de microscopios utiliza un haz de electrones que van a incidir sobre la superficie de una muestra que a su vez va a emitir señales para que se forme la imagen. El barrido o scanning se lo hace línea por línea en forma rectangular sobre una pequeña zona que después puede ser amplificada para obtener una imagen final. La intensidad de la señal generada por el haz de electrones al explorar la muestra puede variar según el punto a analizar en cada instante.

La señal detectada puede ser analizada y amplificada, tanto en su forma analógica como digital para finalmente ser procesada. El equipo cuenta con un filamento que permite generar el haz de electrones para irradiar la muestra y detectores recogen los electrones que se generaron de la interacción con la superficie de la muestra para formar la imagen que proporciona las diferentes características como forma, textura y composición química. (Ipohorski y Bozzano, 2013, p. 45)

1.7.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La espectroscopia IR estudia la interacción entre la radiación electromagnética y la materia en función de la longitud de onda (λ) o número de ondas (k), es decir que a través de un rango IR (4000 a 400 cm^{-1}) examina la absorción de radiación de un material, a un determinado número de onda, debido a transiciones entre diferentes niveles energéticos asociadas a vibraciones del mismo. (Faraldos y Goberna, 2011, p. 139).

Experimentalmente, para que se produzca absorción se debe incidir radiación IR para que interactúe con la muestra, y la λ de vibración de un enlace o grupos de enlaces debe coincidir con alguna de las longitudes de onda incidentes. Las bandas que se registran es un distintivo único para cada grupo funcional o cada enlace, lo cual permite identificar cierto compuesto de dicha muestra analizada. (Vargas et al., 2013, p. 9)

1.7.3 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica analítica cualitativa y cuantitativa que determina la composición química de diferentes tipos de muestras sólidas, líquidas, lodos y polvos

sueltos. También se utiliza para determinar el espesor de capas y recubrimientos. Es una técnica con resultados precisos y de fácil preparación de la muestra.

Mediante un tubo de rayos x se origina una irradiación por un haz de rayos x primarios que provoca la emisión de rayos fluorescentes con una emisión de energías discretas características de los elementos presentes en la muestra razón por la cual se puede analizar elementos desde el berilio (Be) hasta el uranio(U).(Malvern Panalytical,, 2020)

1.7.4 Difracción de rayos X (DRX)

El DRX permite caracterizar todo tipo de material, ya sea natural o sintético, se basa en el fenómeno de difracción donde al aplicar un haz de rayos x produce una desviación de los rayos debido a los electrones unidos a los átomos encontrados en la trayectoria de la luz al impactar sobre la superficie del material, este fenómeno permite identificar la composición, fases químicas y estructuras cristalinas de la muestra.

Las ondas dispersadas en la estructura cristalina del material pueden interactuar de forma productiva a diferentes direcciones determinada. “Este fenómeno ocurre de acuerdo a la ley de Bragg, $n\lambda = 2d(\theta)$, que relaciona el ángulo de difracción entre el haz incidente y los planos atómicos (θ), la longitud de onda de los rayos X incidentes (λ) y la distancia entre los planos atómicos de la red cristalina (d)”. (Borisenko y Ossicini, 2008, p. 323)

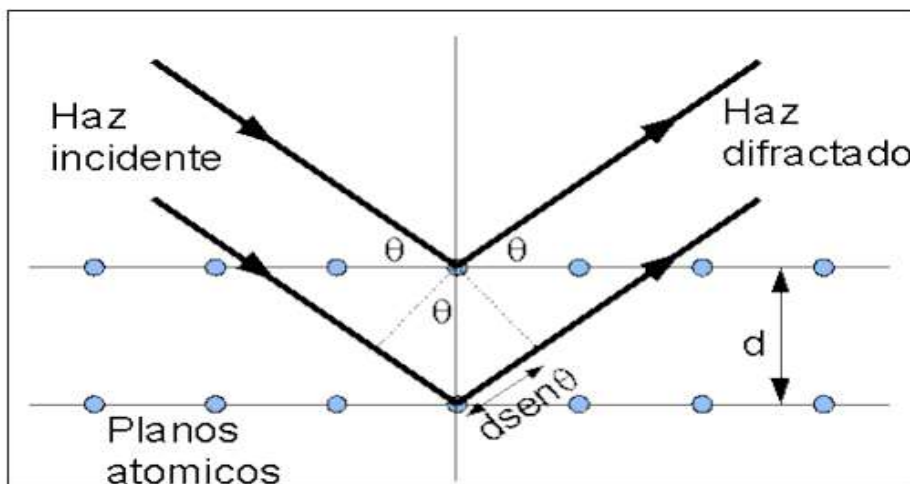


Figura 1-1: DRX por un material cristalino de acuerdo a la Ley de Bragg

Fuente: (Borisenko y Ossicini, 2008, p. 323)

Para determinar la estructura cristalina del material se lo puede realizar mediante los diagramas de difracción o difractogramas, que permite comparar una muestra con fichas patrón JCPDS de DRX. El ancho del pico de difracción se debe a tres factores como el tamaño de partícula, efectos instrumentales y tensión de la red del nanomaterial.(Grande, 2007, p. 324)

CAPÍTULO II

2 MARCO METODOLOGICO

2.1 Localización del Estudio

Esta investigación se llevó a cabo en la curtiembre Andaluz ubicada en la parroquia Picaihua, ciudad de Ambato, provincia de Tungurahua, como una de las industrias importantes del sector curtidor de la provincia, que proporcionó sus instalaciones para realizar la toma de muestras respectivas. Los ensayos pertinentes de la investigación se realizaron en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, en el laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Ciencias y el laboratorio de Materiales de la Facultad de Mecánica

2.1.1 Población de estudio

Se trabajó con muestras de agua residual obtenidas de la curtiduría Andaluz como materia prima para la síntesis de partículas de Cr_2O_3 , a través de un muestreo aleatorio simple.

2.1.2 Obtención de las muestras del agua residual del proceso de curtido

La toma de muestras se llevó a cabo el 7 de noviembre de 2019 en la curtiembre Andaluz a las 8am, estas aguas fueron tomadas directamente de los bombos de curtido. Durante el muestreo el dueño de la curtiembre el Sr. Ángel Andaluz detalló la etapa de curtido, los diferentes reactivos que se utilizan y los porcentajes con los que trabaja para procesar cada lote de cuero.

La **Figura 1-2.** resume solo una etapa de todo el proceso de curtido, ya que solo en esta parte se utiliza la sal de cromo y por ende sus efluentes de descarga lo tienen en mayor concentración, razón por la cual no se detalla la etapa de ribera, postcurtido y acabado. Esta industria para procesar una tonelada de cuero que es la capacidad máxima de cada bombo emplea de 1 a 2 semanas para tratar el cuero.

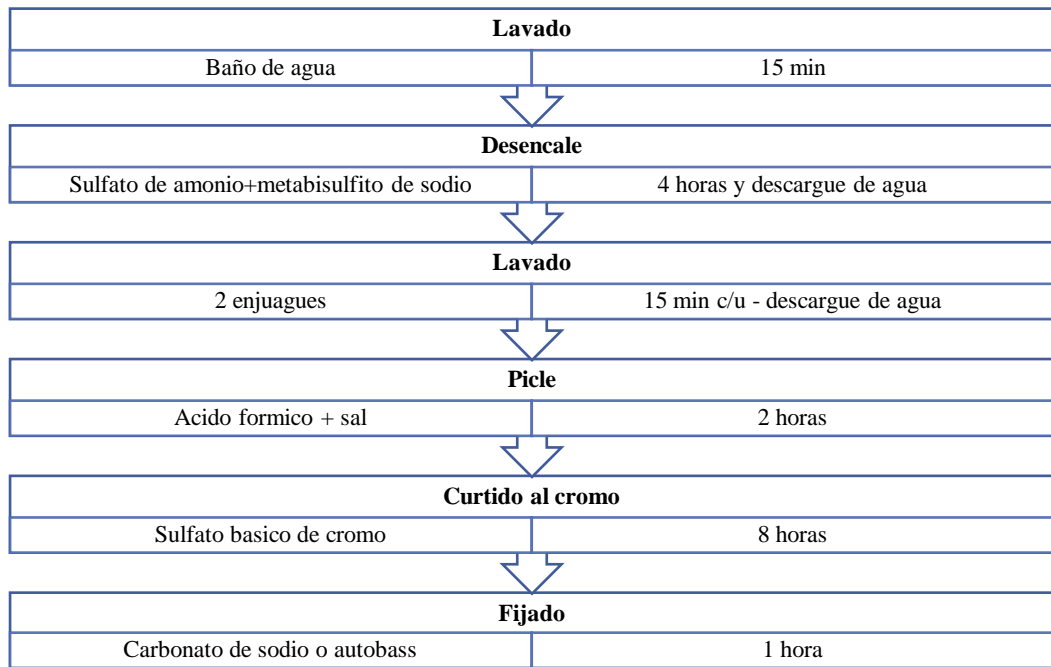


Gráfico 1-2: Pasos realizados en la etapa de curtido al cromo por la Curtiduría Andaluz

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020



Figura 1-2: Recolección de muestra de agua residual de la etapa de curtido



Figura 2-1: Muestras tomadas de 2 bombos

Una de las cosas a tomar en cuenta fueron los porcentajes de sal de cromo que se emplea en el proceso, pues no todos los cueros son tratados con los mismos porcentajes. Se nos explicó que para curtir un cuero destinado para calzado se debe trabajar al 6% mientras que el destinado para guantes es al 3% del peso del cuero a procesar y así con los diferentes artículos de cuero que se pueden realizar. En esta ocasión hemos tomado el agua de curtido de cuero destinado a guantes donde se detalla el porcentaje de los diferentes reactivos empleados en la **Tabla 2-1** y su función dentro del proceso.

Tabla 1-2: Sustancias utilizadas en la etapa de curtido de cuero para guantes

Reactivo	%	Finalidad
Sulfato de amonio	1	Suavizar y limpiar el cuero
Metabisulfito de sodio	0,5	
Ácido fórmico	0,5	Evitar el endurecimiento del cuero Cierre de poros
Sal	2	
Sulfato básico de cromo	3	
Bicarbonato de sodio	0,5	Retiene el cromo dentro del cuero

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

La información proporcionada por el Sr. Ángel Andaluz permitió conocer las sustancias químicas que utiliza en el proceso de curtido y de esta manera separar el cromo de otros compuestos contenidos en el agua residual, así como los tratamientos y tipo de análisis que se pueden realizar a estas aguas, con el fin de evitar procedimientos innecesarios u obtener varios contaminantes durante la síntesis de las partículas de óxido de cromo.



Figura 3-2: Sulfato básico de cromo



Figura 4-2: Especificaciones del Sulfato básico de cromo



Figura 5-2: Sulfato de Amonio

2.1.3 Técnicas de recolección de datos

Mediante la observación y técnicas espectroscópicas y microscópicas, se recolectaron los datos necesarios en la investigación

2.2 Diseño del experimento

Para la síntesis de las partículas de óxido de cromo hemos considerado dos fases tal como se muestra en la **Figura 2-2**. La primera fase tuvo como objetivo encontrar el mejor tratamiento para la síntesis de estas partículas, para ello hemos considerado dos variables, la concentración de sulfato básico de cromo y la temperatura de calcinación. Mientras que la segunda fase es la de aislar el cromo de los demás contaminantes que posee estas aguas residuales, es decir, buscar un método adecuado que nos permita aprovechar el cromo y saber que tanto influye las impurezas de estas aguas al momento de sintetizar las partículas de óxido de cromo.

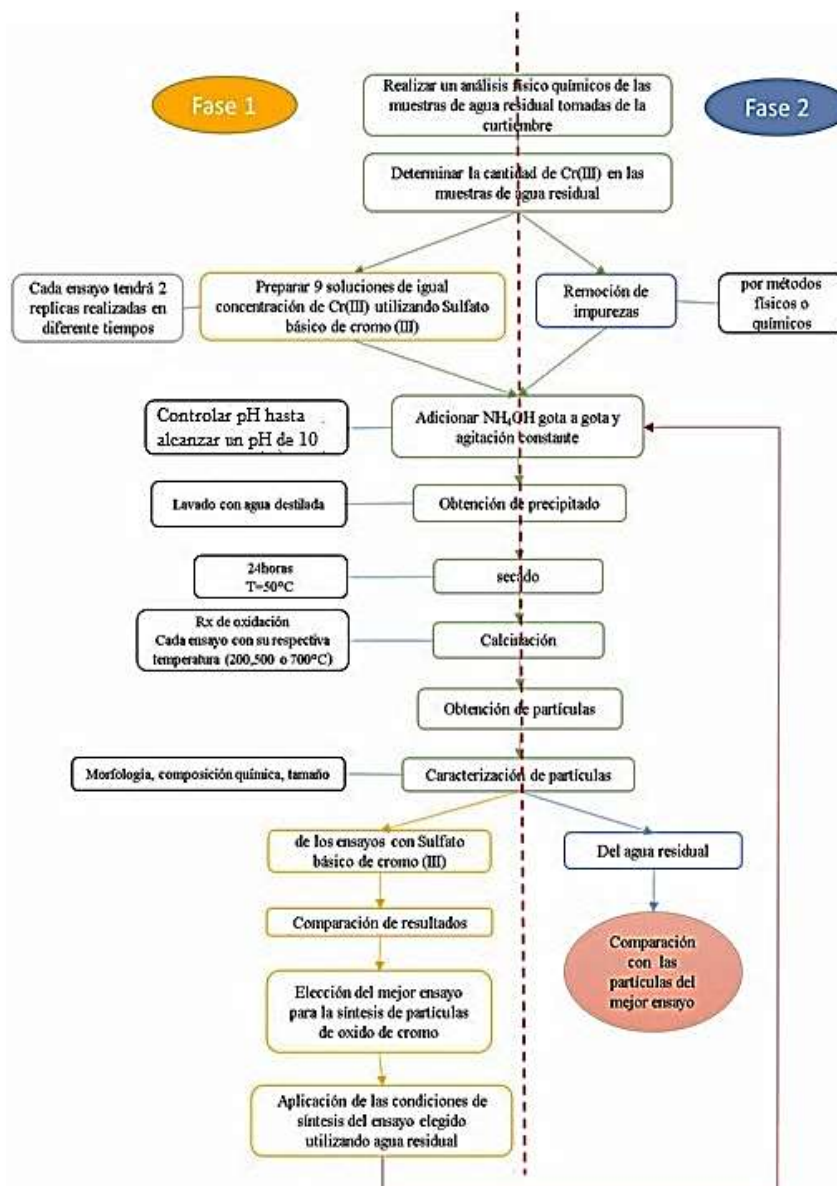


Gráfico 2-1: Proceso de síntesis de C_2O_3 con aguas residuales de curtiembre

Realizado por: Miranda & Pilco, 2020

Tabla 2-1: Variables a manipular

Factor A Concentración molar De sulfato básico de cromo	Factor B Temperatura de calcinación °C (5 horas)
0,05	400
0,1	600
0,2	700

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Se toma en consideración como variable la concentración del Sulfato básico de Cromo, con el fin de controlar el tamaño del precipitado formado (hidróxido de cromo) suponiendo que los iones al estar más dissociados se evitaría aglomeraciones durante su precipitación y por lo tanto tener partículas de menor tamaño. Mientras que al alterar la temperatura de calcinación del precipitado obtenido se pretende obtener partículas de diferentes estructuras cristalinas.

Tabla 3-2: Modelo experimental-Diseño factorial 3²

Experimento	Factor A	Factor B	R1	R2	R3
1	0,05	200	r1-1	r2-1	r3-1
2	0,05	500	r1-2	r2-2	r3-2
3	0,05	700	r1-3	r2-3	r3-3
4	0,1	200	r1-4	r2-4	r3-4
5	0,1	500	r1-5	r2-5	r3-5
6	0,1	700	r1-6	r2-6	r3-6
7	0,2	200	r1-7	r2-7	r3-7
8	0,2	500	r1-8	r2-8	r3-8
9	0,2	700	r1-9	r2-9	r3-9

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2019

De acuerdo a la **Tabla 3-2** se realizó un total de 9 ensayos, cada uno con 2 réplicas que dan validez a cada experimento obteniendo un total de 27 ensayos los cuales fueron sometidos a un análisis que determinaron la composición y tamaño de las partículas sintetizadas. Con este modelo estadístico se pretende encontrar los factores ideales para sintetizar partículas de menor tamaño siendo esta nuestra variable dependiente, para ello se midieron los tamaños de partículas a través del programa Image j con las imágenes obtenidas del microscopio electrónico de barrido SEM.

Se filtró 250ml de agua residual para separar las grasas, pelo y pedazos de piel, así se obtuvo un agua más limpia y posteriormente se aplicó el mejor ensayo (0,1M; 700°C) para la síntesis de partículas de óxido de cromo.

2.2.1 *Hipótesis*

El control de las variables como la concentración de CrOHSO_4 y la temperatura de calcinación influye en las características de las partículas de Cr_2O_3

2.2.2 *Efecto de la concentración.*

Ho: La síntesis de partículas de Cr_2O_3 por el método de precipitación no es influenciada por el efecto de la concentración de CrOHSO_4 .

Ha: La síntesis de partículas de Cr_2O_3 por el método de precipitación es influenciada por el efecto de la concentración de CrOHSO_4 .

2.2.3 *Efecto de la temperatura de calcinación.*

Ho: La síntesis de partículas de Cr_2O_3 por el método de precipitación no es influenciada por el efecto de la temperatura de calcinación.

Ha: La síntesis de partículas de Cr_2O_3 por el método de precipitación es influenciada por el efecto de la concentración de CrOHSO_4 .

2.3 **Materiales y equipos**

2.3.1.1 *Materiales*

- Vasos de precipitación
- Varilla de agitación
- Pipetas volumétricas
- Bureta
- Pinzas de crisol
- Pinzas para bureta
- Soporte universal
- Balones de aforo
- Tamiz de 100 mallas
- Mortero y pistilo
- Embudo Buckner
- Papel filtro

- Piseta
- Envases ámbar 10 unidades
- Crisoles
- Tubos de imhoff
- Embudos
- Tubos de ensayo

2.3.1.2 Equipos

- Espectrofotómetro UV-Visible
- Espectrofotómetro IR
- Microscopio electrónico de barrido (SEM)
- Difractor de rayos X
- Horno
- Mufla
- pHMetro
- Balanza analítica
- Bomba de vacío
- Analizador de Fluorescencia de rayos X portátil

2.3.1.3 Reactivos

- Sulfato básico de cromo (CrOHSO_4)
- Hidróxido de amonio $\text{NH}_4(\text{OH})$
- Ácido etilendiaminotetraacético EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)

CAPÍTULO III

3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización del agua residual

3.1.1 Pruebas físicas

3.1.1.1 Determinación del color

El color de la muestra del agua residual se determinó con el fotómetro HACH DR2800, en primer lugar, se colocó en la celda agua destilada (blanco) y se desechó el exceso, luego se colocó cierta cantidad de agua residual filtrada en la celda con una dilución de 10 en 100 y se procedió a la lectura.



Figura 1-3: Lectura del color en el fotómetro

3.1.1.2 Determinación del pH

Para el análisis del pH se utilizó el medidor de pH metro HANNA pH 211, donde se introdujo el electrodo hasta la mitad del volumen de la muestra y una vez estabilizada se tomó el valor arrojado por el equipo.



Figura 2-3: Medición del pH

3.1.1.3 Determinación de conductividad eléctrica

Para determinar la conductividad eléctrica se introdujo el electrodo en un volumen de agua residual y una vez estabilizado el equipo se anotó el valor de la pantalla en unidades de medida de (mS/cm) en función de la concentración de los iones.

3.1.1.4 Determinación de la turbidez

Para determinar la turbidez se utilizó un Turbidímetro HACH RATIO/XR, se colocó en el equipo la solución patrón de los viales sellados y después el agua residual filtrada con una dilución de 10 en 100 en otro vial, se tomó un valor intermedio entre el valor más bajo y el más alto debido a que las partículas en suspensión están en constante movimiento y no permite que se estabilice el equipo.



Figura 3-1: Medición de la Turbidez

3.1.1.5 Determinación de sólidos sedimentados

Para determinar sólidos totales disueltos se colocó un litro de agua residual en el tubo imhoff y se dejó reposar por dos horas hasta obtener un volumen de precipitados.



Figura 4-3: Colocación del agua residual en el tubo imhof



Figura 5-3: Sólidos suspendidos después de 2 horas

3.1.2 Pruebas químicas

3.1.2.1 Determinación de demanda química de oxígeno DQO

Para determinar DQO al agua residual filtrada se le diluyó 10 en 100 y esa muestra nuevamente se le volvió a diluir 10 en 100, se tomó 10 ml de muestra y se colocó en un tubo con tapa y se le introdujo en el reactor de DQO para calentarlo por 2 horas a una temperatura de 160°C, por último, se llevó al fotómetro HACH DR2800 para obtener una lectura en mg/l.



Figura 6-3: Muestra colocada en el digestor DQO



Figura 7-3: Lectura del valor DQO

3.1.2.2 Determinación de demanda bioquímica de oxígeno DBO

Para determinar DBO al agua residual filtrada se le diluyó 10 en 100 y esa muestra nuevamente se le volvió a diluir 10 en 100, se colocó los 100 ml en una botella ámbar, inmediatamente se

colocó una bolsa de solución tampón de nutriente de DBO (Ca, Mg, Fe) que aportó un pH de 7 para que los nutrientes se puedan desarrollar, seguido de esto se colocó dos gotas de inhibidor de nitrificación y se selló la botella con una tapa de plástico conectada a una manguera evitando que se formen burbujas en la solución, la botella fue llevada a la incubadora durante cinco días. Una vez transcurrido el tiempo necesario se analizó en el fotómetro HACH DR2800 para obtener una lectura en mg/l.



Figura 8-3: Muestra colocada en la incubadora

3.1.2.3 *Determinación de sulfatos*

Para determinar sulfatos el agua residual filtrada se diluyó 5 en 50 en un balón de aforo, se colocó cierto volumen de solución en la celda y en otra celda se colocó un volumen de agua destilada (blanco) para encerrar el equipo, una vez realizado esto se introdujo la celda con la muestra incubada y se procedió a leer el valor obtenido.



Figura 9-3: Lectura del valor de sulfatos

3.1.2.4 *Determinación de Cr^{3+}*

Para determinar Cr^{3+} se aplicó un método realizado por el laboratorio del centro Panamericano de ingeniería sanitaria y ciencia del ambiente (CEPIS) que consistió en tomar 5ml del agua residual filtrada y diluirlo en 100 ml, luego se tomó 4 ml de la solución y se agregó 6 ml de solución

EDTA 0,08 M, se tapó y agitó varias veces, luego se calentó por 2 horas a 60°C y se enfrió a temperatura ambiente, se enceró el equipo con el blanco (4 ml de agua destilada y 6 ml de solución EDTA 0.08M) y por último se realizó la lectura en el espectrofotómetro UV- Visible, para compararlo con la Tabla de conversiones para transformar lecturas de Cr^{3+} a Cr_2O_3 y CrOHSO_4 .



Figura 10-3: Soluciones de agua residual y EDTA



Figura 12-3: Muestras calentadas después de 2 horas



Figura 11-3: Muestras sometidas a calor a 60°C



Figura 13-2: Lectura en el espectrofotómetro UV-Visible

La lectura correspondiente al Cr^{3+} obtenida en el espectrofotómetro UV-Visible es de 0.085 g/l y de acuerdo a la Tabla de conversiones para transformar lecturas de Cr^{3+} a Cr_2O_3 y CrOHSO_4 (ver Anexo H) este valor se aproxima a 0.09 g/l de Cr^{3+} de la tabla y de acuerdo a la misma tenemos una concentración de 14.265 g/l de CrOHSO_4 en el análisis de agua residual.

De acuerdo al CEPIS este método resulta de alta confiabilidad con un 95% de exactitud si se compara con el método de absorción atómica para determinar Cr^{3+} , además de ser fácil y sencillo para operar en la industria

3.1.2.5 Resultados de los análisis de agua residual del proceso de curtido

Tabla 1-3: Valores del análisis físico-químico del agua residual del proceso de curtido

Determinación	Unidades	Resultados	Límite permitido
Color	mg/l	4800	100
pH	-----	3,41	5-9
Conductividad eléctrica	(ms/cm)	48,7	-----
Temperatura	°C	21	<40
Solidos sedimentados	ml	22	20
DQO	mg/l	11300	500
DBO	mg/l	4300	250
Sulfatos	mg/l	245	400
Cromo total	mg/l	85	0,5

Fuente: (Ecuador 2017, p. 295)

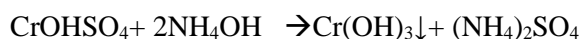
Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis físico-químico del agua residual de la curtiembre Andaluz, se determinó que los efluentes descargados no cumplen con los límites máximos permisibles establecidos en la normativa ambiental TULSMA, Libro VI, Anexo I, Tabla 11 para ser descargados al sistema de alcantarillado público (ver Anexo G), por esta razón esta agua es altamente contaminante.

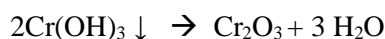
Estos análisis físico- químicos indican que las aguas residuales provenientes de la etapa de curtido de la curtiembre Andaluz deben ser tratados para limpiar y remover todos los contaminantes existentes, además el cromo descargado se puede aprovechar para darle otros usos que puedan beneficiar a la industria.

3.2 Parte experimental

Las reacciones para la síntesis de las partículas de Cr_2O_3 utilizando este método son:



El $\text{Cr}(\text{OH})_3$ por calcinación se transforma en Cr_2O_3



Masa molar de $\text{CrOHSO}_4 = 165,0660 \text{ g/mol}$

3.2.1 Preparación de soluciones

Tabla 2-3: Concentraciones de las soluciones preparadas de CrOHSO_4

Concentración molar	Masa de sulfato básico de cromo (g)	volumen
0,05	9,803	500ml
0,1	19,608	
0,2	39,216	

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Se ha preparado soluciones de sulfato básico de cromo a las tres diferentes concentraciones (0,05; 0,1;0,2) aforadas a un volumen de 500ml, estas soluciones eran de un color verde oscuro transparente. Con agitación magnética constante (160rpm) se añadió NH_4OH poco a poco hasta alcanzar un $\text{pH}=10$ ya en este punto se observó un precipitado de color verde muy opaco, que se depositaba en el fondo fácilmente por lo que se dejó en reposo por un tiempo moderado observándose la formación de dos fases muy diferenciadas.

En la metodología implementada en la investigación de (Jaswal et al. 2014) se obtuvo nanopartículas (20-70nm) de Cr_2O_3 utilizando una concentración de 0,1M de CrOHSO_4 , por esta razón se tomó como referencia 0,1M y se probó otras concentraciones debido a que la concentración de CrOHSO_4 de las aguas de curtido varían de acuerdo al artículo de cuero que se quiera fabricar.

3.2.2 Obtención de hidróxido de cromo

Tabla 3-1: Masa de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ obtenido después del secado

Concentración molar	Masa total de hidróxido de cromo (g)
0,05	4,3493
0,1	9,3836
0,2	16,4698

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2019

Luego de filtrar y secar las muestras, la masa obtenida de cada una de ellas se dividió en tres partes, obteniendo así los primeros 9 ensayos, para proceder con la calcinación.

3.2.3 Óxido de cromo obtenido

Tabla 4-3: Óxido de cromo obtenido para los primeros 9 ensayos y sus características

Código	Concentración	T. Calcinación °C	Masa de Cr(OH) ₃ a calcinar	Masa de Cr ₂ O ₃	Color
1A	0,05	400	1,45	1,05	negro
2A	0,10		3,13	2,30	negro
3A	0,20		5,49	4,00	negro
1B	0,05	600	1,44	1,11	verde oscuro
2B	0,10		3,1	2,03	verde oscuro
3B	0,20		5,4	4,58	verde oscuro
1C	0,05	700	1,39	1,16	verde opaco
2C	0,10		3	2,08	verde opaco
3C	0,20		5,44	4,39	verde opaco

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En los códigos de diferenciación de los ensayos la numeración va conforme a la concentración mientras que las letras identifican la temperatura de calcinación (A=400°C; B=600°C; C=700°C).

3.2.4 Réplicas realizadas

Tabla 5-3: Masa de hidróxido de cromo obtenido de las réplicas realizadas

Replica 1						
soluciones de sulfato básico de cromo			Masa de papel filtro (g)	masa seca (g)	masa total de hidróxido de cromo(g)	
Concentración	Masa de sulfato básico de cromo (g)	volumen				
0,05	4,902	250ml	1,9542	3,9808	2,0266	
0,1	9,803		3,8671	8,5429	4,6758	
0,2	19,608		5,9476	14,0591	8,1115	
Replica 2						
solución de sulfato de cromo			Masa de papel filtro (g)	masa seca (g)	masa total de hidróxido de cromo (g)	
Concentración	sulfato de cromo	volumen				
0,05	4,902	250ml	2,9905	4,9193	1,9288	
0,1	9,803		3,155	8,5179	5,3629	
0,2	19,608		2,1072	11,3443	9,2371	

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Tabla 6-3: Masa total de óxido de cromo obtenido en las 2 réplicas y sus características

Código	Concentración	T. de calcinación °C	Masa de Cr(OH) ₃ a calcinar	Masa de Cr ₂ O ₃	Color
1A	0,05	400	0,68	0,53	negro
2A	0,10		1,52	1,21	negro
3A	0,20		2,7	2,43	negro
1B	0,05	600	0,65	0,50	verde oscuro
2B	0,10		1,5	1,11	verde oscuro
3B	0,20		2,68	1,98	verde oscuro
1C	0,05	700	0,7	0,51	verde opaco
2C	0,10		1,52	1,24	verde opaco
3C	0,20		2,7	2,24	verde opaco

Código	Concentración	T. de calcinación °C	Masa a calcinar	Masa de Cr ₂ O ₃	Color
1A	0,05	400	0,65	0,59	negro
2A	0,10		1,48	1,28	negro
3A	0,20		3	2,25	negro
1B	0,05	600	0,66	0,45	verde oscuro
2B	0,10		1,48	1,10	verde oscuro
3B	0,20		3,08	2,00	verde oscuro
1C	0,05	700	0,59	0,41	verde opaco
2C	0,10		1,48	1,20	verde opaco
3C	0,20		3,1	2,57	verde opaco

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Al igual que en los primeros ensayos, la masa de hidróxido de cromo de cada experimento fue dividida en 3 partes para proceder a calcinar a las diferentes temperaturas de 400°, 600° y 700°C, obteniendo así los 18 ensayos faltantes de acuerdo al diseño experimental.

3.2.5 Porcentaje de Rendimiento en la obtención de óxido de cromo

Tabla 7-3: Rendimiento de óxido de cromo para los primeros 9 ensayos

Concentración	T. De calcinación °C	Sulfato básico de cromo	Óxido de cromo		% de rendimiento
			Rendimiento teórico	Rendimiento real	
0,05M	400	3,27	1,50	1,05	69,68
	600			1,11	74,04
	700			1,16	77,14
0.1M	400	6,54	3,01	2,30	76,37
	600			2,03	67,55
	700			2,08	69,19
0,2M	400	13,07	6,02	4,00	66,50
	600			4,58	76,16
	700			4,39	72,90

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Tabla 8-3: Rendimiento de las réplicas realizadas para la síntesis de óxido de cromo

Réplica 1

Concentración	T. De calcinación °C	Sulfato de cromo	Óxido de cromo		% de rendimiento
			Rendimiento teórico	Rendimiento real	
0,05M	400	1,63	0,75	0,53	70,29
	600			0,50	65,96
	700			0,51	67,94
0,1M	400	3,27	1,50	1,21	80,23
	600			1,11	73,68
	700			1,24	82,12
0.2M	400	6,54	3,01	2,43	80,74
	600			1,98	65,63
	700			2,24	74,34

Réplica 2

Concentración	T. De calcinación °C	Sulfato de cromo	Óxido de cromo		% de rendimiento
			Rendimiento teórico	Rendimiento real	
0,05M	400	1,63	0,75	0,59	77,88
	600			0,45	60,36
	700			0,41	54,17
0,1M	400	3,27	1,50	1,28	85,02
	600			1,10	73,00
	700			1,20	79,83
0.2M	400	6,54	3,01	2,25	74,78
	600			2,00	66,55
	700			2,57	85,27

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

3.3 Caracterización del material sintetizado en los ensayos

3.3.1 Espectroscopía infrarroja de los ensayos realizados con Sulfato Básico de Cromo

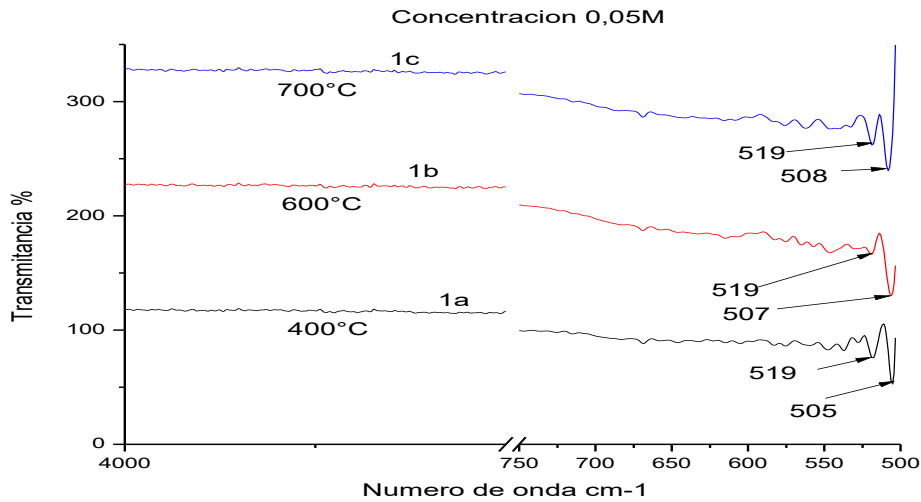


Gráfico 1-3: Espectros FTIR de los ensayos realizados a las condiciones 0,05M y 700°C, 600°C y 400°C.

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En el **Gráfico 1-3** se pudo observar que en el espectro FTIR del ensayo 1a presentó dos bandas pequeñas a 505 y 519 cm⁻¹, mientras que en el ensayo 1b la banda a 507 cm⁻¹ es un poco más larga que la banda a 519 cm⁻¹ y el ensayo 3c presenta bandas similares a los ensayos 1a y 1b.

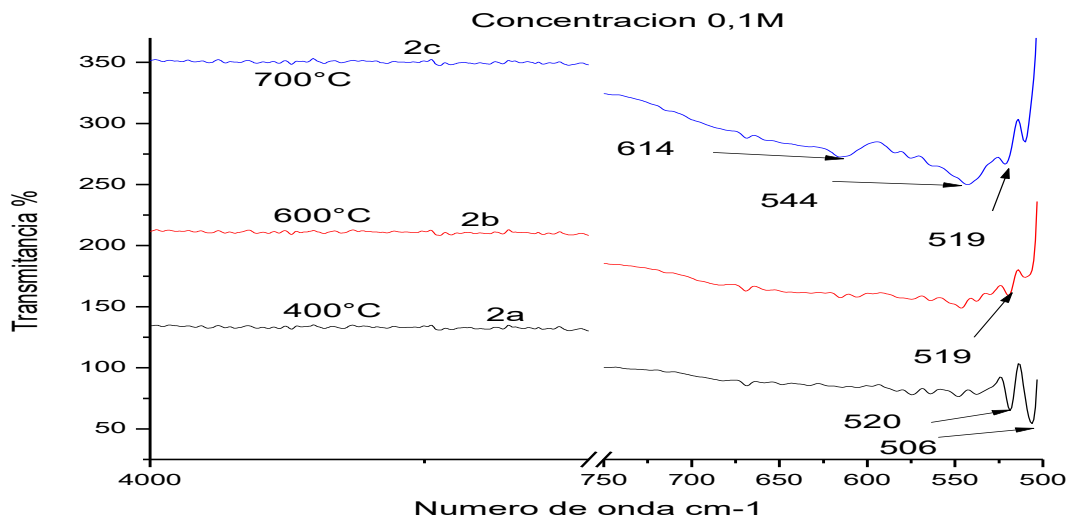


Gráfico 2-3: Espectros FTIR de ensayos realizados a las condiciones 0,1M y 700°C, 600°C y 400°C

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En el **Gráfico 2-3** el espectro FTIR del ensayo 2a los picos presentes a 506 y 520 cm^{-1} tienen casi el mismo largo y estos a su vez son similares a los ensayos del gráfico anterior, el ensayo 2b sus bandas no son muy pronunciadas y su forma ha cambiado notablemente, mientras que para el ensayo 2c existen bandas considerables a 544 y 614 cm^{-1} . A esta concentración y al aumentar la temperatura se ha observado que los espectros de los ensayos 2b y 2c son los que más cambios han tenido.

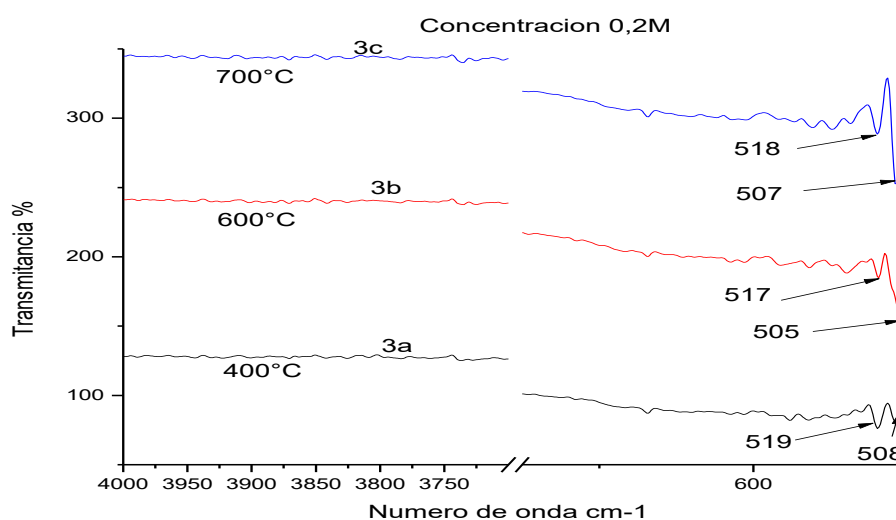


Gráfico 3-1: Espectros FTIR de ensayos realizados a las condiciones 0,2M y 700°C, 600°C y 400°C

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En el gráfico anterior se pudo observar que en el espectro FT-IR del ensayo 3a presentó dos bandas pequeñas a 508 y 519 cm^{-1} mientras que en el ensayo 3b las bandas son un poco largas a 505 y 517 cm^{-1} y el ensayo 3c sus bandas son más definidas a 507 y 518 cm^{-1} siendo los valores similares en los 3 ensayos.

Las bandas características para el Cr_2O_3 se pudieron observar en el **Gráfico 3-15** del ensayo 2c, donde se aprecia picos cercanos a 560 y 640 cm^{-1} producidos de las vibraciones de estiramiento del enlace Cr-O, el óxido metálico está representado por todos los picos observados por debajo de los 1000 cm^{-1} .

En todos los espectros excepto el ensayo 2C no se aprecian los 2 picos característicos del Cr-O a 541 y 613 cm^{-1} , esto se debe a que el reactivo comercial industrial utilizado en los ensayos, a más de CrOHSO_4 contiene Sulfato de sodio Na_2SO_4 por lo que puede influir en la aparición o desaparición de las bandas IR por otro tipo de enlaces formados por la presencia de impurezas que se aprecian en el análisis EDS de la **Tabla 9-3**. Los parámetros termodinámicos también es otro factor que puede influir en la forma del espectro en el momento de la cristalización o

conformación de la estructura del óxido de cromo además las vibraciones son más definidas en estructuras cristalinas

3.3.1.1 Comparación de espectros IR bibliográficos de partículas de Cr_2O_3

Se ha recopilado 3 espectros de síntesis de nanopartículas de óxido de cromo Cr_2O_3 de los cuales 2 pertenecen a síntesis por el método de precipitación química y el otro a una síntesis hidrotérmica, en los 3 interviene la calcinación para síntesis de estas partículas.

Síntesis Hidrotérmica

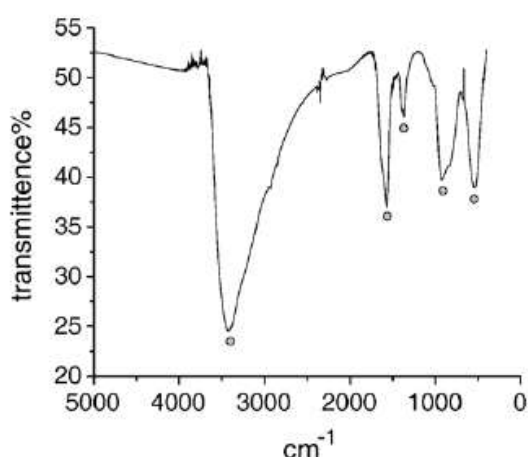


Gráfico 4-3: Espectro IR del material 1

Fuente: (Pei y Zhang 2008)

En la investigación de (Pei y Zhang 2008) el espectro IR del material 1 **Gráfico 4-3** se trata un producto obtenido de la reacción entre CrO_3 y HCHO en solución acuosa a 170°C (síntesis hidrotérmica), como un precursor para obtener nanopartículas de óxido de cromo. En el espectro se muestra que los cinco picos son respectivamente 3416, 1566, 1363, 923 y 530 cm^{-1} , lo que indica que la fórmula del precursor es $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, dicho precursor fue sometido a 2 temperaturas de calcinación la primera a 500°C obteniendo un polvo negro y la otra a 700° obteniendo un polvo verde.

Precipitación química

Investigación realizada por (Makhlouf et al. 2013). El precursor de hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se precipitó mezclando una solución de nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y otra de hidróxido de sodio (NaOH), se lo separó por centrifugación y se lavó varias veces con agua doblemente destilada para eliminar los iones de nitrato de sodio. El precipitado se secó y calcinó a diferentes

temperaturas con el fin de obtener nanopartículas de diferentes tamaños. Se obtuvieron nueve especímenes y los nombres en clave Cr473, Cr 573,.. , Cr1273; la parte numérica del código denota la temperatura de calcinación en Kelvin.

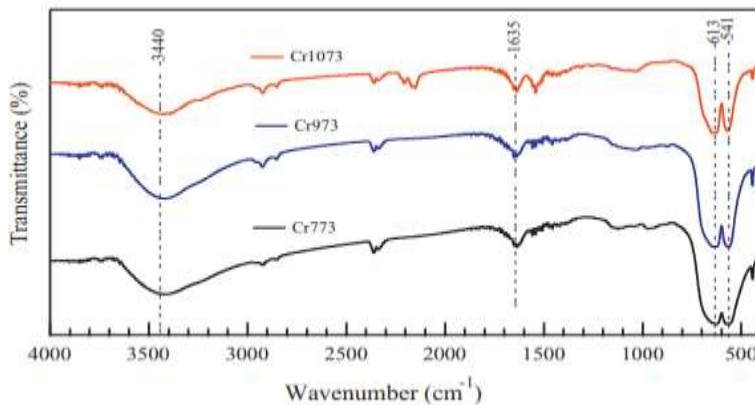


Gráfico 5-3: Espectro FTIR de muestras de Cr₂O₃

Fuente: (Makhlouf et al. 2013)

La banda de vibración a 541 cm⁻¹ caracteriza las vibraciones de Cr – O y la banda a 613 cm⁻¹ identifica el óxido de cromo como la fase Cr₂O₃. La banda a 3440 cm⁻¹ se debe a la OH de estiramiento de los modos de moléculas de agua, mientras que la banda a 1635 cm⁻¹ se atribuye a la flexión modos de las moléculas de agua adsorbidas. Incrementando la temperatura de calcinación reduce la intensidad de la banda a 3440 cm⁻¹ debido a una reducción en el contenido de agua de las muestras.

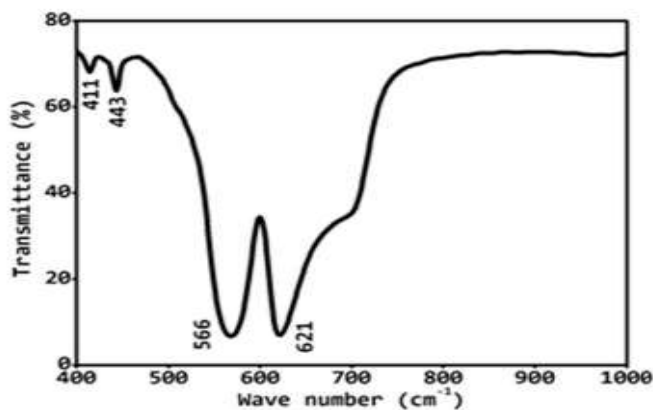


Gráfico 6-3: Espectro IR de la síntesis de nanopartículas Cr₂O₃

Fuente: (Jaswal et al. 2014)

En la síntesis de nanopartículas de óxido de cromo Cr₂O₃ por precipitación química de la investigación de (Jaswal et al. 2014), metodología que se está aplicando en el presente trabajo, el Espectro FTIR muestran un pico del estiramiento de Cr-O a 569,30 cm⁻¹ y 632,61 cm⁻¹ y los picos a 3436.08 cm⁻¹ y 1631.32 cm⁻¹ pueden deberse a la presencia de humedad y dióxido de carbono presentes en la atmósfera de acuerdo al investigador.

Todos los espectros comparados, indican que las partículas obtenidas en el ensayo 2C pueden corresponder a Cr_2O_3 , donde se aprecia picos a 560 y 640nm producidos del estiramiento de los enlaces Cr-O tal como en los espectros tomados de bibliografía mencionados en las gráficas anteriores, sin embargo, se puede considerar la existencia de impurezas.

La diferencia de nuestros espectros con los espectros de bibliografía radica en la presencia de bandas a 3416cm^{-1} en el **Gráfico 4-3** en 3440cm^{-1} en el **Gráfico 5-3**, y en 3436.08cm^{-1} en el **Gráfico 6-3**, los tres coinciden a que existe humedad en la muestra y que se debe al estiramiento del OH de moléculas de agua, mientras que en los ensayos realizados en esta investigación dicha banda no aparece por lo que se asume que las muestras están libres de agua, cabe destacar que el pico encontrado aproximado a los 1600cm^{-1} se puede tratar del CO_2 del equipo y no como impureza de las muestras sintetizadas.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se tomaron las 9 primeras muestras de los 27 ensayos obtenidos por el método de precipitación y se analizaron en un microscopio electrónico de barrido Jeol SEM JSM-IT100, seguido del análisis (Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía o Energy - dispersive X-ray spectroscopy) EDS, el cual nos proporcionó la abundancia de los elementos presentes en la muestra, oxígeno (O), sodio (Na), silicio (Si), azufre (S) y cromo (Cr), así como el porcentaje de óxidos presentes de estos mismos elementos.

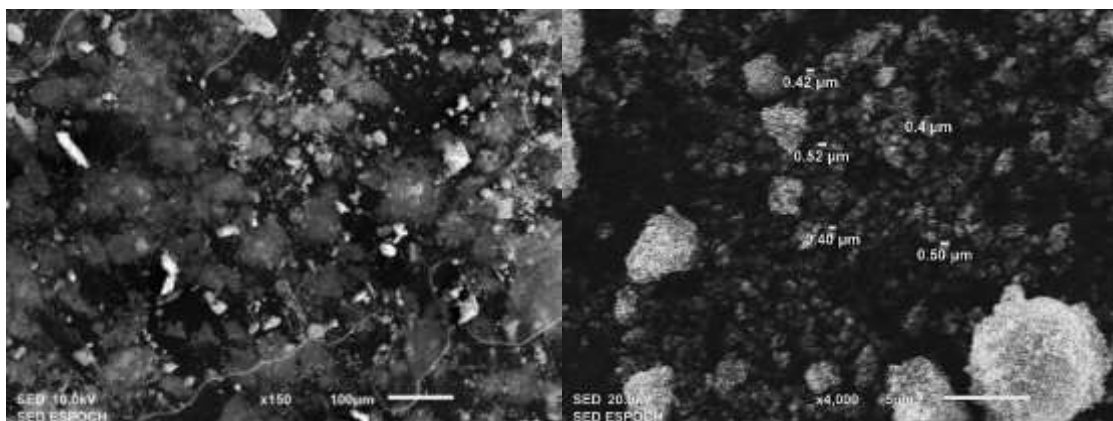


Figura 14-3: Imagen SEM de partículas de Cr_2O_3 (0,05 M; 400°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 14-3** se puede observar que las partículas de Cr_2O_3 se encuentran en su mayoría poco agregadas y de menor tamaño, pero también existen partículas muy agregadas de gran tamaño y mediante el programa image j se pudo determinar el tamaño de 5 partículas, la primera

a un tamaño de 0,4 μm , la segunda a 0,4 μm , la tercera a 0,42 μm , la cuarta a 0,52 μm y la quinta a 0,52 μm .

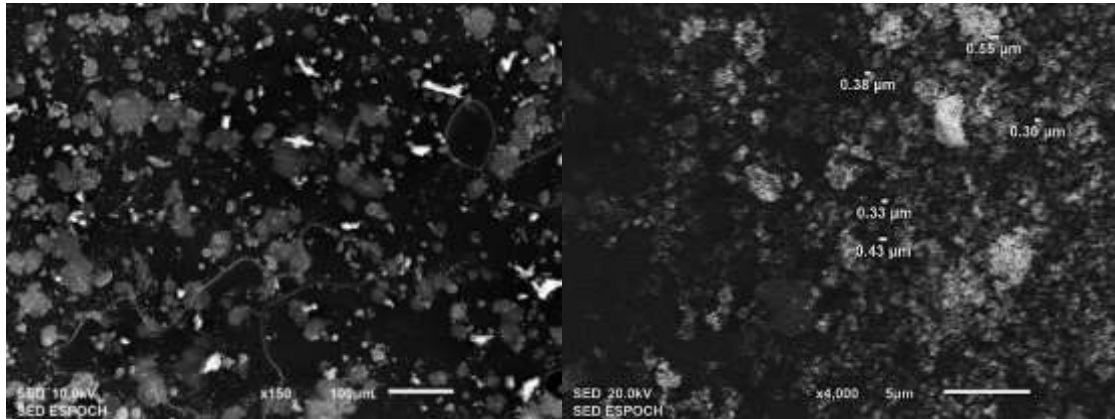


Figura 15-3: Imagen SEM de partículas de Cr_2O_3 (0,05 M; 600°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 15-3** se puede observar que las partículas de Cr_2O_3 no se encuentran muy agregadas en comparación a la imagen anterior, incluso las partículas que se encuentran agregadas no tiene un tamaño significativo por lo que se aprecia partículas de menor tamaño, la primera partícula a un tamaño de 0,3 μm , la segunda a 0,33 μm , la tercera a 0,38 μm , la cuarta a 0,43 μm y la quinta a 0,55 μm .

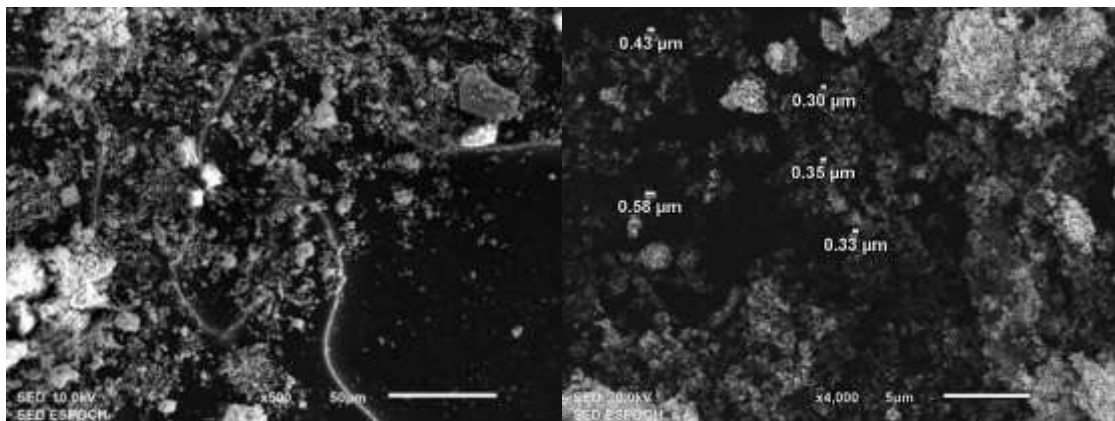


Figura 16-3: Imagen SEM de partículas de Cr_2O_3 (0,05 M; 700°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 16-3** se puede observar que las partículas de Cr_2O_3 no se encuentran tan dispersas, pero hay menos agregados que en la primera imagen, de igual forma la primera partícula tiene un tamaño de 0,3 μm , la segunda de 0,33 μm , la tercera de 0,43 μm , la cuarta de 0,35 μm y la quinta de 0,43 μm .

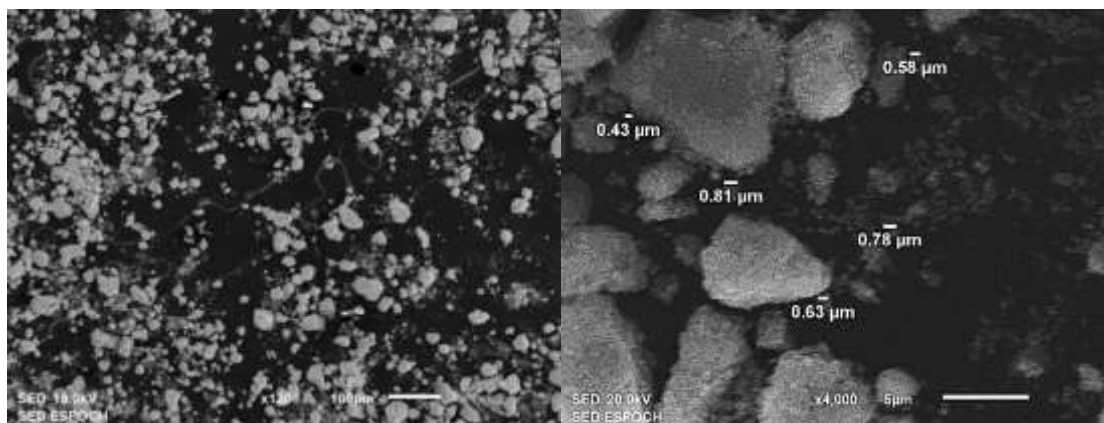


Figura 17-3: Imagen SEM de partículas de Cr_2O_3 (0,1 M; 400°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 17-3** las partículas de Cr_2O_3 que sobresalen en la imagen son agregados de mayor tamaño quedando poco visibles partículas de menor tamaño, pero se encuentran más dispersos que los agregados de mayor tamaño, de igual forma se midió las partículas más pequeñas, la primera partícula tiene un tamaño de 0,43 μm , la segunda de 0,53 μm , la tercera de 0,63 μm , la cuarta de 0,78 μm y la quinta de 0,81 μm .

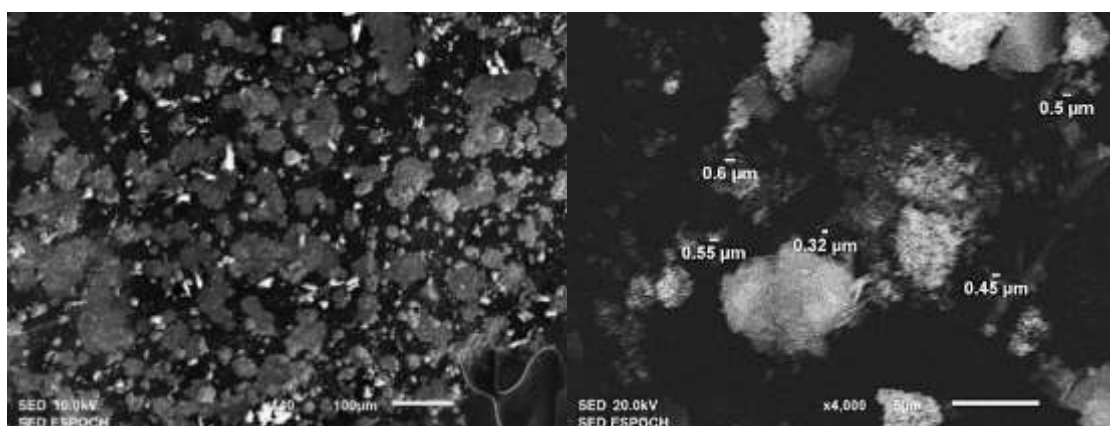


Figura 18-3: Imagen SEM de partículas de Cr_2O_3 (0,1 M; 600°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 18-3** se aprecia agregados de mayor tamaño muy pegados unos de otros rodeando a ciertas partículas de menor tamaño, de igual manera la primera partícula tiene un tamaño de 0,32 μm , la segunda de 0,45 μm , la tercera de 0,50 μm , la cuarta de 0,55 μm y la quinta de 0,60 μm .

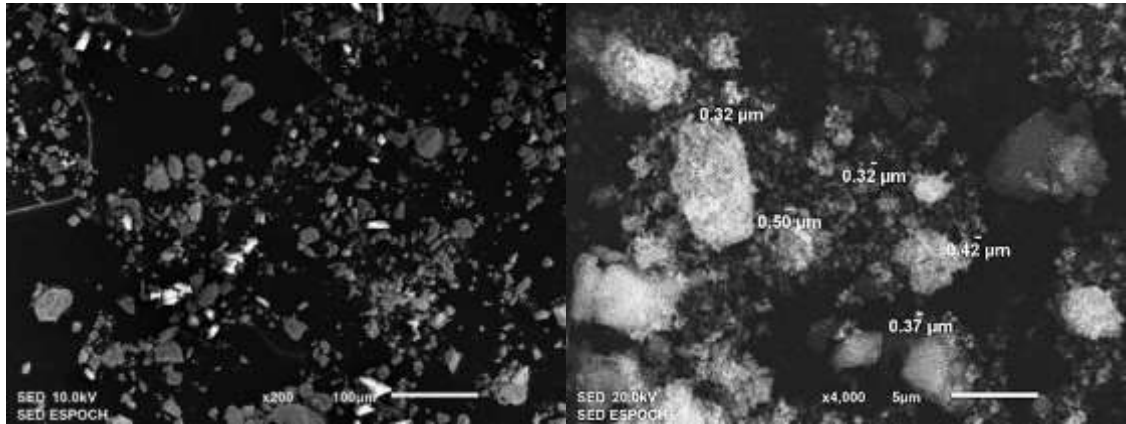


Figura 19-3: Imagen SEM de partículas de Cr_2O_3 (0,1 M; 700°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 19-3** los agregados de mayor tamaño están más separados a comparación de la imagen anterior y se puede observar más partículas de menor tamaño dispersadas a lo largo de la imagen, la primera partícula tiene un tamaño de 0,32 μm , la segunda de 0,32 μm , la tercera de 0,37 μm , la cuarta de 0,42 μm y la quinta de 0,50 μm .

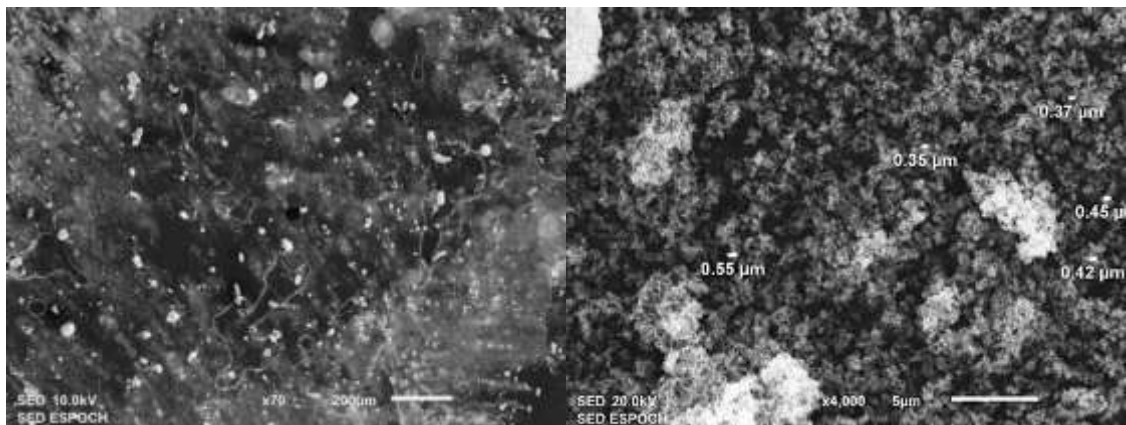


Figura 20-3: Imagen SEM de partículas de Cr_2O_3 (0,2 M; 400°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 20-3** se puede apreciar un gran número de partículas de menor tamaño, pero no se encuentran dispersas más bien aglomeradas entre sí, es decir, se pueden ver pequeños agregados de partículas de Cr_2O_3 y cuyo tamaño para la primera partícula es de 0,35 μm , la segunda de 0,37 μm , la tercera de 0,42 μm , la cuarta de 0,45 μm y la quinta de 0,55 μm .

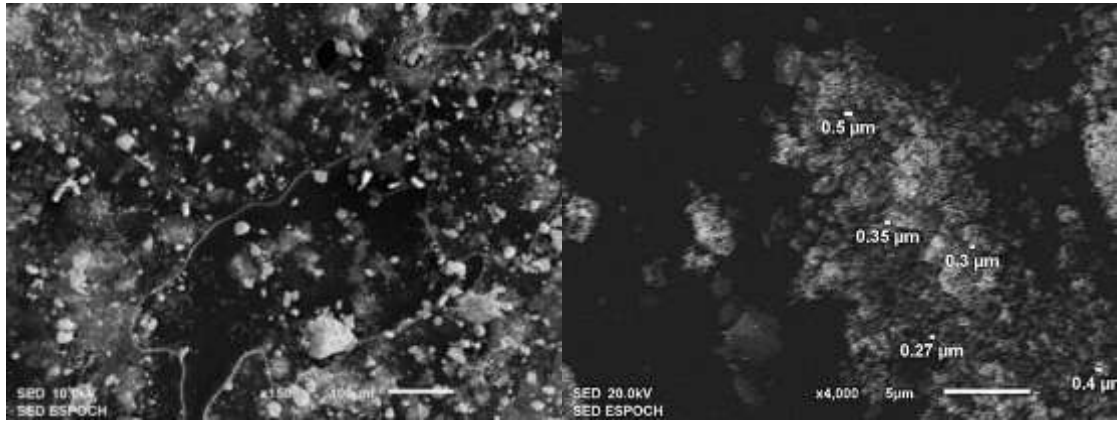


Figura 21-3: Imagen SEM de partículas de Cr_2O_3 (0,2 M; 600°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 21-3** al igual que en la imagen anterior los agregados que se aprecian mejor son de menor tamaño, pero siguen muy aglomerados lo que dificulta medir su tamaño, para saber el tamaño de las partículas se tomó las más dispersas para obtener una mejor medida, la primera partícula es de 0,47 μm , la segunda de 0,55 μm , la tercera de 0,62 μm , la cuarta de 0,72 μm y la quinta de 0,82 μm

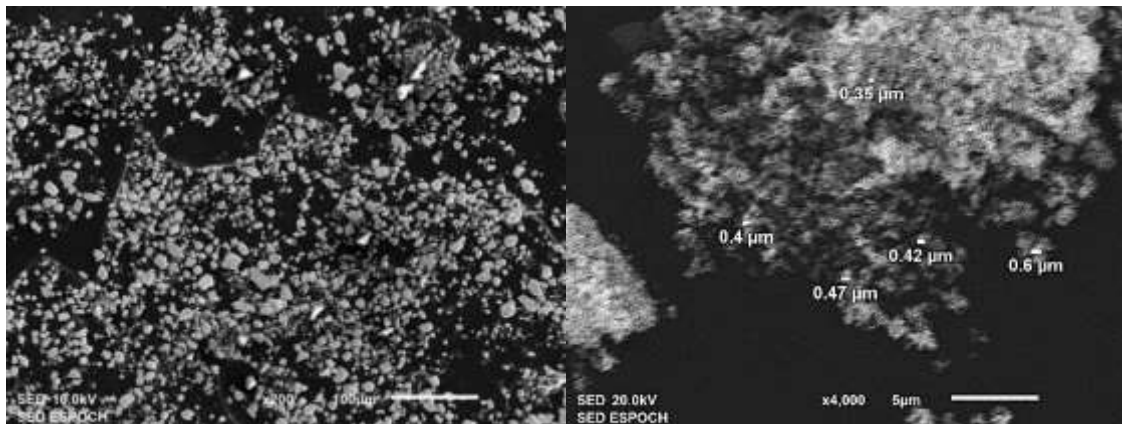


Figura 22-3: Imagen SEM de partículas de Cr_2O_3 (0,2 M; 700°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 22-3** las partículas siguen siendo agregados de menor tamaño como en las dos imágenes anteriores, el tamaño de la primera partícula es de 0,35 μm , la segunda de 0,40 μm , la tercera de 0,42 μm , la cuarta de 0,47 μm y la quinta de 0,60 μm .

Las imágenes analizadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM) fueron de gran importancia para determinar el tamaño de las partículas y de esta manera aplicar el diseño estadístico que permita obtener las mejores condiciones de síntesis para que sea aplicada al agua residual.

3.3.3 Espectroscopia de dispersión de rayos (EDS)

En la **Tabla 9-3** se puede observar el porcentaje de óxido de cromo de uno del ensayo 2C (0.1 M; 700°C) obtenido por el método de precipitación, además de otros óxidos presentes en la muestra debido a impurezas del CrOHSO_4 por ser un reactivo de uso industrial.

Tabla 9-3: Porcentajes de óxidos presentes en las ensayos obtenidos

Formula	masa%	mol%
C	6.89	53.42
Na_2O	0.61	0.92
SiO_2	4.78	7.41
SO_3	3.04	3.54
Cr_2O_3	56.65	34.71
Total	71.98	100.00

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

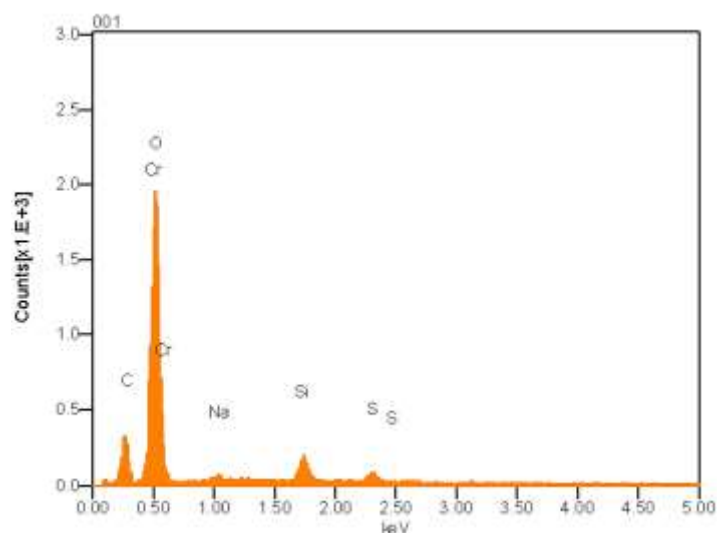


Gráfico 7-3: Espectro EDS del ensayo 2C (0.1M; 700°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Mediante un análisis EDS correspondiente al ensayo 2B se puede observar un pico principal a 50 keV (Gráfico 3-20), mismo que corresponde a Cr y O de la muestra y otros picos poco relevantes considerados como impurezas.

3.3.4 Análisis de fluorescencia de rayos X portátil

De acuerdo a la distribución de tamaño de partícula se tomó la muestra 2C (0,1 M a 700°C) y se examinó en un analizador XRF portátil DELTA para identificar la composición de la muestra.

Tabla 10-3: Elementos de la muestra 2C(0,1 M; 700°C)

Elemento	%
Cromo	98.77
Manganeso	0.96
Hierro	0.27

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2019

En la **Tabla 10-3** se puede observar la presencia de cromo en mayor porcentaje y otros elementos como manganeso y hierro en menor concentración de la muestra 2C analizada en el equipo de fluorescencia de rayos portátil. La diferencia con el análisis de EDS es que este equipo detecta únicamente metales.



Figura 23-3: Imagen XRF de la muestra 2C (0,1 M; 700°C)

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 23-3** muestra una imagen con picos de diferentes tamaños, donde el pico sobresaliente corresponde a la concentración de cromo presente en la muestra aproximadamente a los 7 keV de energía, seguido de un pico que corresponde al manganeso y otro que nos indica hierro.

3.4 Análisis del Diseño Experimental

Se tomaron las imágenes de los 9 ensayos analizados en el SEM para determinar el tamaño de partícula (μm) en el programa Image j y a través de una tabla de ANOVA y una gráfica de interacción se analizó cuáles fueron las mejores condiciones en concentración y temperatura para aplicarlas al agua residual de la curtiembre Andaluz y así sintetizar partículas de óxido de cromo.

Tabla 11-3: Tamaño de partículas tomadas del programa Image j

Temperatura Concentración	400°C	600°C	700°C
0,05M	0,4 μm	0,3 μm	0,3 μm
	0,4 μm	0,33 μm	0,33 μm
	0,42 μm	0,38 μm	0,35 μm
	0,5 μm	0,43 μm	0,43 μm
	0,52 μm	0,55 μm	0,58 μm
0,1 M	0,43 μm	0,32 μm	0,32 μm
	0,58 μm	0,45 μm	0,32 μm
	0,63 μm	0,5 μm	0,37 μm
	0,78 μm	0,55 μm	0,42 μm
	0,81 μm	0,6 μm	0,5 μm
0,2M	0,35 μm	0,47 μm	0,35 μm
	0,37 μm	0,55 μm	0,4 μm
	0,42 μm	0,62 μm	0,42 μm
	0,45 μm	0,72 μm	0,47 μm
	0,55 μm	0,82 μm	0,6 μm

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Los tamaños de las partículas se midieron en micrómetros y se ordenaron de acuerdo a la concentración y temperatura para cada uno de los 9 ensayos correspondientes como se ve en la Tabla 3-13 que fueron de suma importancia para realizar la tabla de ANOVA.

Tabla 12-3: Análisis de varianzas (ANOVA)

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	0,0810	2	0,0405	3,5981	0,0376	3,2594
Columnas	0,0921	2	0,0460	4,0937	0,0250	3,2594
Interacción	0,2202	4	0,0550	4,8911	0,0029	2,6335
Dentro del grupo	0,4052	36	0,0112			
Total	0,7987	44				

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

De acuerdo al análisis de varianzas se puede observar que la probabilidad de la interacción es menor a 0,05 por lo que se rechazan las hipótesis nulas y se aceptan las hipótesis alternativas para el estudio del efecto de las variables concentración y temperatura, lo que significa que la síntesis de partículas de Cr_2O_3 por el método de precipitación si es influenciada por el efecto de estas dos variables.

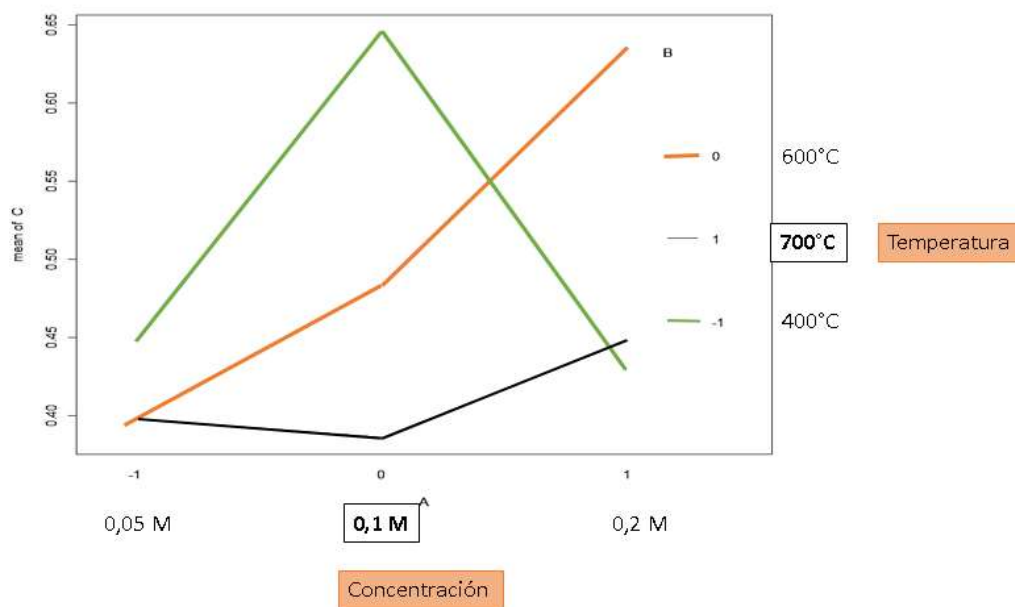


Gráfico 8-3: Interacción entre las variables concentración y temperatura

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

El gráfico de interacción muestra el factor A que corresponde a la concentración de CrOHSO_4 y el factor B que corresponde a la temperatura, cada factor consta de tres números (-1,0,1). En el caso de la concentración el -1 corresponde a la concentración de 0,05M, el 0 corresponde a la concentración de 0,1M y el 1 a la concentración de 0,2M, para el caso de la temperatura los valores van de menor a mayor al igual que en la concentración -1= 400°C, 0= 600°C, 1= 700°C y cada temperatura se representa con líneas entrecortadas y continuas.

De acuerdo a lo explicado anteriormente en la gráfica de interacción se puede observar que la línea continua cae en el valor 0 lo que significa que las condiciones óptimas de síntesis corresponden a una concentración de 0,1M y a una temperatura de 700°C puesto que las demás líneas de interacción están por encima del valor 0 y no se aproxima a ningún valor de concentración.

3.5 Síntesis de óxido de cromo a partir de agua residual

Se realizó un análisis físico-químico para determinar la concentración de Cr^{3+} y demás sustancias presentes en el agua residual, dando como resultado la presencia de sulfatos, cromo, amonio y

materia orgánica. La materia orgánica de estas aguas se presenta como proteínas y grasas las cuales, al estar sumergidas en un ambiente ácido propio del proceso de curtido, las proteínas tienden a precipitar y las grasas a agruparse en pequeñas esferas amarillas por lo que fue fácil separar en gran parte estas impurezas para continuar con la síntesis.

Para sintetizar Cr_2O_3 , se filtró 3 veces el agua residual a través de una malla hecha de media nylon y papel filtro y para eliminar las partículas suspendidas en el agua residual que provenían del cuero del animal, con el fin de separar cualquier componente que no es de nuestro interés. No se ha visto la necesidad de aplicar algún otro tratamiento a las aguas puesto que basándonos en bibliografía podemos eliminar algún residuo de materia orgánica a elevadas temperaturas de calcinación, por lo que se realizó la síntesis directamente del agua residual filtrada.

De acuerdo a los resultados arrojados por el diseño experimental y la gráfica de ANOVA, el mejor tratamiento para la síntesis de óxido de cromo corresponde al 2C (0,1M; 700°C), mismo que se aplica a la síntesis utilizando el agua residual de la curtiembre Andaluz

Cabe mencionar que la concentración de CrOHSO_4 del agua residual fue de 0,086M y del mejor ensayo 0,1M, siendo valores aproximados por lo que no se consideró necesario aumentar su concentración añadiendo más reactivo.

Tabla 13-2: Cálculos en la síntesis de óxido obtenido con agua residual

Volumen inicial de agua residual(ml)	Papel filtro(g)	Masa secada + papel filtro(g)	Masa hidróxido de cromo(g)	Temperatura de calcinación °C
250	6,5237	9,1221	2,5984	600
Masa de crisol vacío (g)	Crisol antes de calcinar(g)	Crisol después de calcinar(g)	Masa de Cr_2O_3 (g)	Color
36,32	38,92	37,74	1,409	Verde

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Tabla 14-3: Rendimiento de óxido de cromo a partir del agua residual

Concentración	Temperatura de calcinación °C	Volumen ml	sulfato básico de cromo	óxido de cromo		% de rendimiento
				teórico	real	
0,086	700	250	3,77	1,74	1,41	81,18

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

3.5.1 Caracterización del material sintetizado a partir de agua residual de la curtiembre Andaluz de la ciudad de Ambato

3.5.2 Espectroscopia Infrarroja

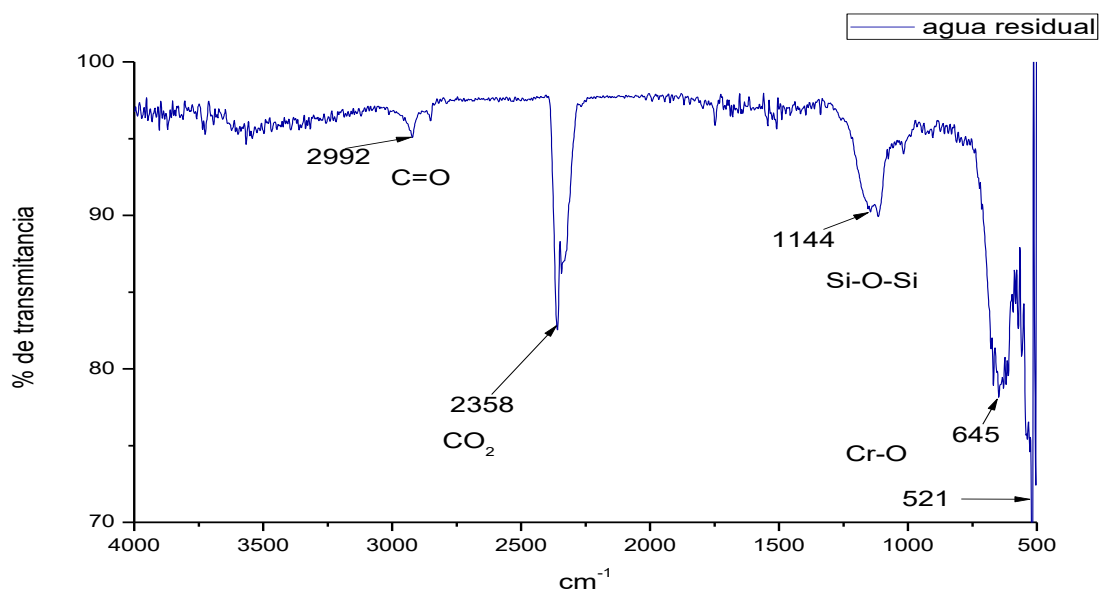


Gráfico 9-3: Espectro FTIR de óxido de cromo a partir de agua residual de curtiembre

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Como se mencionó anteriormente los parámetros de concentración y temperatura de calcinación fueron de 0,086M y 700°C. De esta síntesis, el espectro IR obtenido presenta bandas a 521y 645cm⁻¹ definidas para la presencia de óxido de cromo tal como resulta en los espectros de los ensayos, las bandas a 1114, 1545 cm⁻¹ se deben a enlaces O-M o O-C, y las bandas de 2992 y 3563 cm⁻¹ representan flexión de moléculas de agua absorbidas y al igual que los espectros obtenidos de los 9 ensayos anteriores, presenta una banda a 2358 cm⁻¹ resultado de CO₂ proveniente del equipo.

3.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

De acuerdo al diseño aplicado en nuestra investigación se pudo manipular las variables de concentración y temperatura lo que permitió obtener las mejores condiciones para sintetizar las partículas de Cr₂O₃ a partir del agua residual de la curtiembre Andaluz.

Una vez aplicada las condiciones óptimas (0,01M y 700°C) se obtuvo la muestra sintetizada por el método de precipitación y se analizó en un microscopio electrónico de barrido Jeol SEM JSM-IT100, seguido del análisis (Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía o Energy -

dispersive X-ray spectroscopy) EDS, el cual nos proporcionó la abundancia de los elementos presentes en la muestra, oxígeno (O), magnesio (Mg), silicio (Si), calcio (Ca) y cromo (Cr), así como el porcentaje de óxidos presente de estos mismos elementos.

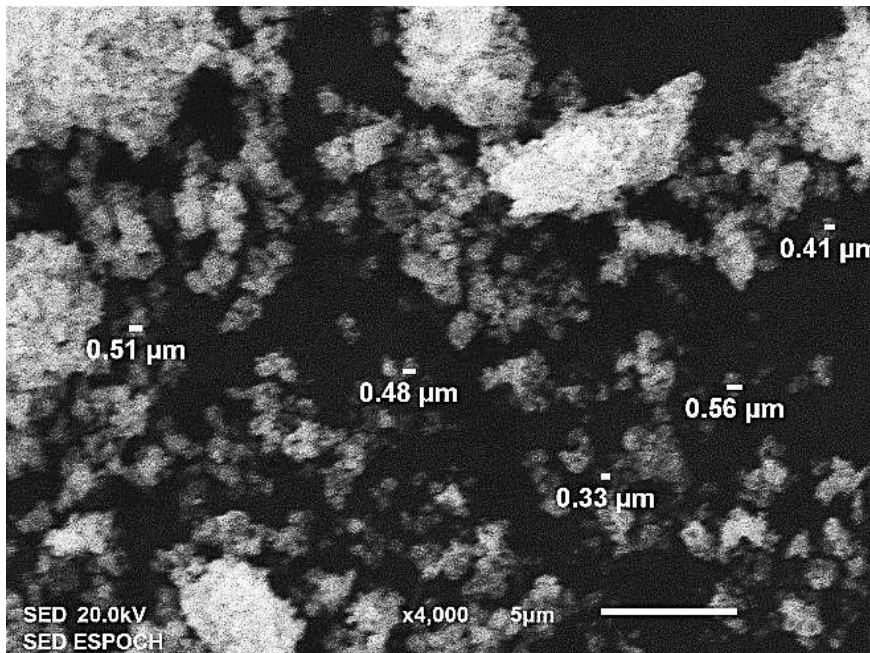


Figura 24-3: Imagen SEM de partículas de Cr_2O_3 sintetizada a partir de agua residual

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Figura 24-3** se puede observar partículas disgregadas poco aglomeradas y de formas irregulares, en su mayoría los agregados formados son de menor tamaño, mediante el programa imagen j se midió el tamaño de las partículas más pequeñas, siendo la primera de 0,33 μm , la segunda de 0,41 μm , la tercera de 0,48 μm , la cuarta de 0,51 μm y la quinta de 0,56 μm . no se tomó en consideración las partículas más grandes puesto que son aglomerados de las partículas más pequeñas.

3.5.4 Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)

Para el análisis EDS se seleccionó una pequeña zona de la imagen analizada en el SEM para comprobar si el material obtenido es Cr_2O_3 , es así que el espectro que se obtuvo **Gráfico 3-24** nos indica que el pico más representativo corresponde al Cr_2O_3 seguido de óxidos como magnesio, silicio y calcio.

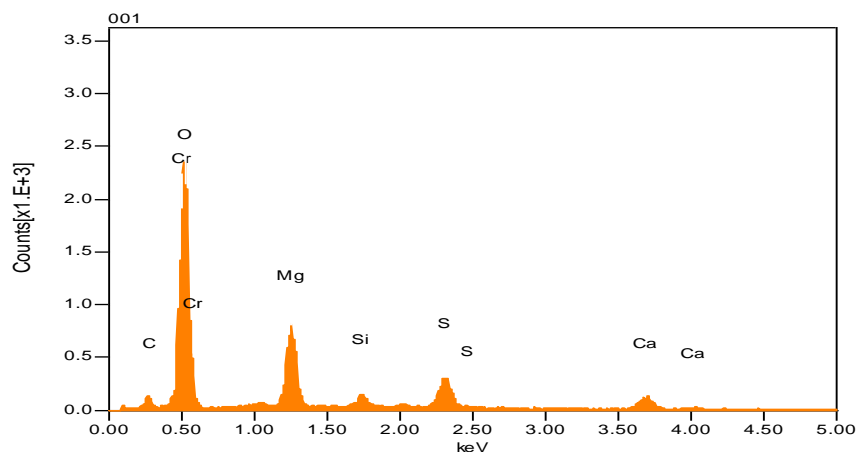


Gráfico 10-3: Análisis EDS del material sintetizado a partir del agua residual

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Tabla 15-3: EDS del Cr_2O_3 sintetizado a partir de agua residual

Fórmula	masa%	mol%
C	2.98	17.17
O	---	---
MgO	16.62	28.49
SiO_2	3.38	3.89
SO_3	15.03	12.98
CaO	7.45	9.19
Cr_2O_3	62.21	28.29

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Tabla 15-3 se indica el análisis EDS de óxidos que se realizó a la muestra sintetizada a partir de agua residual, comprobándose que el mayor porcentaje corresponde a la presencia de Cr_2O_3 .

Tabla 16-3: Elementos presentes en el material sintetizado a partir del agua residual

Fórmula	masa%	Átomo%
C	54.46	46.15
O	47.82	30.42
Mg	11.09	4.65
Si	0.86	0.31
S	6.40	2.03
Ca	4.87	1.24
Cr	77.62	15.20

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

En la **Tabla 16-3** se puede observar el porcentaje de cada elemento que contiene el material sintetizado, siendo el cromo uno de los elementos con mayor porcentaje seguido del carbono y oxígeno y magnesio.

El cromo y oxígeno corresponde al óxido de cromo esperado lo que corrobora que la muestra es en verdad Cr_2O_3 , la presencia de magnesio y calcio se debe a la dureza del agua puesto que se utiliza agua de regadío para realizar el proceso de curtido, el carbono corresponde a la cinta donde se coloca las muestras para su análisis, el azufre presente en forma de sulfatos del mismo reactivo y el silicio puede corresponder a trazas de algunos materiales de laboratorio con los que se realizó la síntesis.

3.5.5 Difracción de rayos X

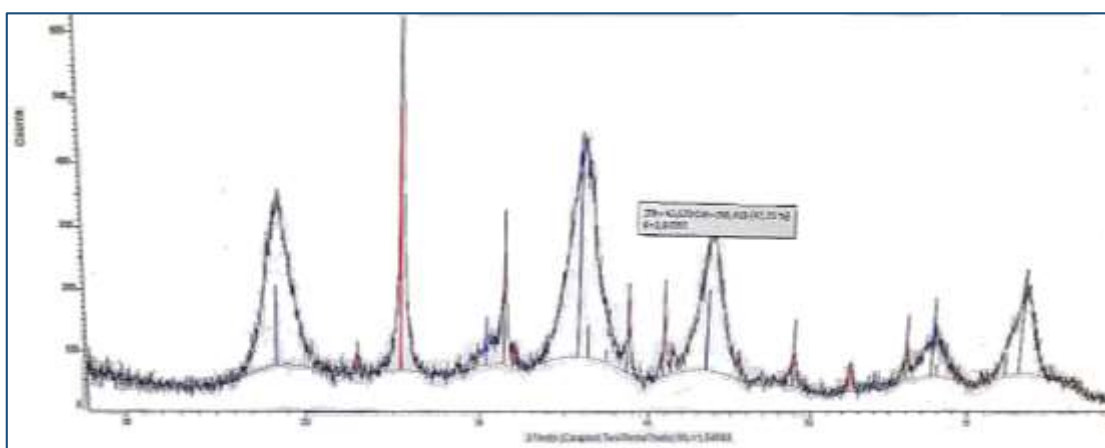


Gráfico 11-3: Patrón de difracción de rayos X en polvo de las partículas de Cr_2O_3

Elaborado por: Miranda & Pilco, 2020

Se realizó un análisis de difracción de rayos X en polvo (DRXP) de las partículas de Cr_2O_3 utilizando un difractómetro de sobremesa D2 PHASER XE-T Edition equipado con un monitor de pantalla plana, un PC integrado con WINDOWS 8.1 y una unidad SSD ultrarrápida, el paquete de software DIFFRAC.SUITE permite realizar mediciones y análisis desde el primer momento. La figura anterior muestra el patrón de difracción del Cr_2O_3 sintetizada a partir del agua residual de la curtiembre Andaluz de la ciudad de Ambato. El patrón DRX presenta picos intensos, en su mayoría largos y anchos, también picos agudos de menor tamaño. La presencia de picos anchos poco definidos nos indica la presencia de una fase amorfa del Cr_2O_3 .

A partir del patrón de difracción se ha encontrado el primer pico en un rango angular 18° de 2θ , seguido de un pico más intenso y agudo a 25° de 2θ , un pico pequeño a 32° de 2θ , otro pico intenso y ancho a 36° de 2θ , dos picos pequeños a 38° y 41° respectivamente, un pico intenso y

ancho a los 44°, seguido de tres picos pequeños a 49°, 52°, 56° de 2θ, un pico pequeño y ancho a 58° de 2θ y por último un pico mediano a 63° de 2θ.

Al comparar el patrón DRX de nuestra investigación con la investigación realizada por (Abdullah, Rajab y Al-Abbas 2014) se observa que el ángulo de difracción coincide para los picos a 25°, 32°, 36°, 41°, 44°, 56°, 58° y 63°.

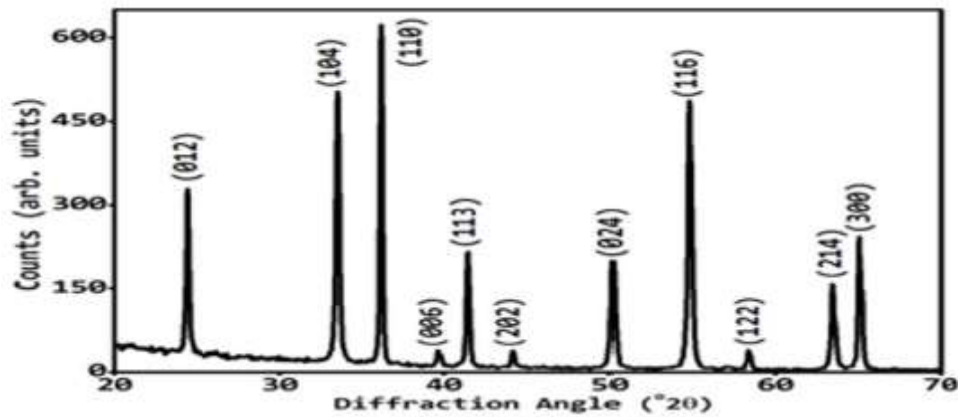


Gráfico 12-3: Patrón de difracción de rayos X en polvo de nanoestructuras de Cr₂O₃

Obtenido de: (Abdullah, Rajab y Al-Abbas 2014)

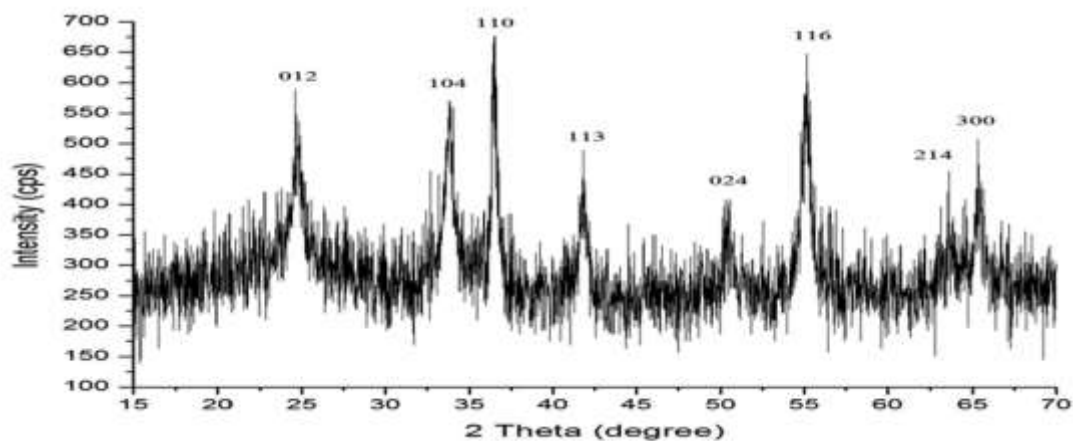


Gráfico 13-2: Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de Cr₂O₃

Obtenido de: (Sangwan y Kumar 2017)

También se comparó con el patrón de difracción de rayos x de Sangwan y Kumar (2014) donde se ven coincidencias en los picos a 25°, 32°, 36°, 41°, 56° y 63°.

La mayoría de picos obtenidos en el patrón de difracción de rayos X de este proyecto coinciden con los comparados en otras investigaciones, por lo que se verifica la formación de óxido de cromo en la síntesis utilizando agua residual de la curtiembre.

3.6 Influencia de las variables

3.6.1 Estudio del efecto de la concentración de sulfato básico de cromo

En los espectros FTIR de las muestras calcinadas a mayor concentración de sulfato se pueden observar picos más definidos, con respecto a las imágenes del SEM a una temperatura de 400°C y a concentración molar de 0,05; 0,2 se ven aglomeraciones de partículas poco definidas y a 0,1M las aglomeraciones son compactas. A 600°C y a las mismas concentraciones existen aglomeraciones pequeñas y algo compactas, aglomeraciones más grandes y sin forma, y a una temperatura de 700° y a 0,05M las partículas aparecen poco definidas y poco aglomeradas mientras que a 0,1 y 0,2M se ven partículas más disgregadas, poco aglomeradas y definidas.

A concentraciones de 0,1 y 0,2M a una escala de 100µm las partículas presentan una superficie más lisa que a una concentración de 0,05M donde las partículas se ven como nubosidades y a una escala de 5µm las partículas se las pueden ver menos aglomeradas a concentraciones de 0,5 y 0,1M.

3.6.2 Estudio del efecto de la temperatura de calcinación

Se ha considerado a la temperatura de calcinación como un factor influyente en el reordenamiento de los átomos para obtener materiales cristalinos. Hay que destacar que antes de la calcinación el material tenía un color verde opaco y este varía conforme la temperatura de calcinación donde a 400°C se obtuvo un material café- negruzco, a 600°C un color verde oscuro amarillento, y a 700°C un color verde. De acuerdo a (Makhlouf et al. 2013, p. 339) este fenómeno es explicado por la morfología de la partícula, y se pueden obtener 3 tipos de estructuras, amorfas, poco cristalizada y nanocristalizada, donde la calcinación a temperaturas más altas asegura la formación de la fase cristalina de Cr_2O_3 e incluso se pueden observar partículas más disgregadas, es decir, a mayor temperatura de calcinación se evitarán aglomeraciones de las partículas.

Con respecto a la dureza del material obtenido se notó que también varía con respecto a la temperatura de calcinación, en otras palabras, dichas muestras que fueron calcinadas a mayor temperatura fueron más fáciles de triturar.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar partículas de Cr_2O_3 por el método de precipitación a partir del agua residual de curtiembre con una concentración de CrOHSO_4 de 0,86M valor aproximado al mejor ensayo obtenido (0,1M;700°C), dando como resultado partículas disgregadas y poco aglomeradas de tamaños entre 0,33-0,51 μm .

Mediante filtración se pudo eliminar mayoritariamente las impurezas presentes en el agua residual (grasa, piel, pelos), además mediante la calcinación se elimina todo residuo de materia orgánica.

Mediante el análisis EDS se determinó la presencia de impurezas en forma de óxidos de Si, Mg, Ca en el material sintetizado. Las partículas sintetizadas presentan un color verde y poco amarillento, al tacto es un material de baja dureza y no presenta brillo alguno. Con el análisis DRX se comprobó la formación de Cr_2O_3

RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar un análisis DLS que permita determinar con mayor exactitud el tamaño promedio de las partículas.

Se puede considerar la agitación y tiempo de calcinación como otros factores en la síntesis de las partículas, ya sea para controlar el tamaño de las partículas, su estructura cristalina o simplemente reducir el tiempo de síntesis

Otros factores también podrían ser el de variar el pH y controlar el tiempo para la precipitación del agente precursor $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Se puede considerar la utilización de agentes secuestrantes u otros métodos para disminuir mayoritariamente los contaminantes de Ca y Mg de las aguas residuales .

GLOSARIO

Aguas Residuales: es toda agua donde su calidad ha sido alterada negativamente en su composición y características químicas, físicas y biológicas. Pueden ser de origen industrial, doméstico, pluviales e infiltración y están acompañadas de toda clase de compuestos orgánicos e inorgánicos que vuelven muy contaminante al agua. (Mijaylova et al., 2015)

Nanomateriales: conjunto de elementos, estructuras o compuestos que tienen algo en común, una de sus dimensiones tiene que estar en el rango de 1 a 100 nm dentro de la escala manométrica y cuyas características le atribuyen propiedades especiales. (Coral, 2017)

Oxido de cromo: son sólidos inorgánicos que generalmente se usan como catalizadores, colorantes mejorados o como material que ayude a combatir el desgaste. Se encuentra de forma natural en la corteza terrestre en un mineral llamado cromita. (Medina y Pozo, 2016)

Partículas: objetos con un tamaño pequeño a las que se les puede atribuir diferentes propiedades tanto físicas como químicas. . (Sangwan y Kumar, 2017)

BIBLIOGRAFÍA

ABDULLAH, M., RAJAB, F. & AL-ABBAS, S. "Structural and optical characterization of Cr₂O₃ nanostructures": Evaluation of its dielectric properties. (2014). *AIP Advances*, no. 4, pp. 12. DOI 10.1063.

BOLÍVAR, G. "Cromo: Propiedades, Características y Usos". *Lifeder* [en línea]. [Consulta: 25 noviembre 2019]. Disponible en: <https://www.lifeder.com/cromo/>.

BORISENKO, V. & OSSICINI, S. "From XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) to XRD (X-ray Diffraction). What is What in the Nanoworld [en línea], 2018, España, S.l.: John Wiley & Sons, Ltd, pp. 323-324. [Consulta: 25 noviembre 2019]. ISBN 978-3-527-61860-6. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527618606.ch24>.

CARMONA, J. & ORTIZ, N. Aprovechamiento de cromo eliminado en aguas residuales de curtiembres (San Benito, Bogotá), mediante tratamiento con sulfato de sodio. (Trabajo de titulación) (Maestría). Universidad de caldas, Manizales- Colombia. 2015. pp. 10.

CEPIS, *Guía técnica de eliminación de residuos*. 1993. S.l.: CEPIS.

CHÁVEZ, Á. "Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo". *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 2010, vol. 9, no. 17, pp. 10.

CORAL, D. "Una guía para el estudio de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro con aplicaciones biomédicas", *Revista Biomédica*, (2017). Parte II., vol. 13, no. 26, pp. 26.

CORREDOR, J. "El residuo líquido de las curtiembres estudio de caso: Cuenca alta del río Bogotá". *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, vol. 16, no. 2,(2006), pp. 16. ISSN 0124-8170. DOI 91116203. pdf

Curtiduría Tungurahua S.A. *Centro de Eficiencia de Recursos Ecuador*, 2016. Ambato.

TULSMA. *Norma de calidad Ambiental y de descarga de efluentes: Recurso Agua* [en línea]. 2017. S.l.: s.n. [Consulta: 19 diciembre 2019]. Anexo 1. Disponible en: http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu112180.pdf?fbclid=IwAR1EwemlT2PJ0Woylb20qisfQkkg5_kNa7gYxq4BSQKiNkCrHgtGCbII09A.

FARALDOS, M. & GOBERNA, C. "Técnicas de análisis y caracterización de materiales", [en línea], 2011, Segunda. Madrid: CSIC. ISBN 978-84-00-09387-7. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/220020569_Tecnicas_de_analisis_y_caracterizacion_de_materiales?fbclid=IwAR3oOdqpVLm8hlUXABzj55TZk30ivcBH8qpiHeUMoSif9v-wlCdWBH0VPIg.

GOLDER, A., SAMANTA, A. & RAY, S. "Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141, (2007), no. 3, pp. 653-661. ISSN 03043894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2006.07.025.

GRANDE, A. "Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad". *Rev.R.Acat.Cienc.Exact.Fis.Nat*, vol. 101, (2007).no. 2, pp. 7.

HYEON, T., LEE, S.S., PARK, J. & CHUNG, Y. "Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process". *Rev.R.Acat.Cienc.Exact.Fis.Nat*, vol. 123,(2014), no. 51, pp. 4.

IPOHORSKI, M. & BOZZANO, P.B. "Microscopía Electrónica De Barrido En La Caracterización De Materiales". *Ciencia e Investigación*, vol. 3, 2013, no. 63, pp. 11.

JASWAL, V., ARORA, A., KINGER, M., GUPTA, V. & SINGH, J. "Synthesis and Characterization of Chromium Oxide Nanoparticles". *Orient. J. Chem.*, vol. 30, (2014). pp. 8.

LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M. & ROCH, A. "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. ", vol. 108, (2008) .no. 6.

MAKHLOUF, S., BAKR, Z., AL-ATTAR, H. & MOUSTAFA, M.S. Structural, morphological and electrical properties of Cr₂O₃ nanoparticles. *ELSEVIER*, vol. 178, (2013), pp. 7. DOI 10.1016.

MALVERN PANALYTICAL, Fluorescencia de rayos X (XRF). *Malvern Panalytical Ltd* [en línea], 2017, Canadá, [Consulta: 8 enero 2020]. Disponible en: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/x-ray-fluorescence>.

MASABANDA, M., ECHEGARAY, C. & DELGADO, V. "Análisis y localización de curtiembres en el cantón Ambato, como parte de patrimonio cultural en el Ecuador". *Revista de Ciencia de Seguridad y Defensa*, vol. 2, (2017), .no. 4, pp. 16.

MAYTA, R. & MAYTA, J. "Remoción de cromo y demanda química de oxígeno de aguas residuales de curtiembre por electrocoagulación". *Rev Soc Quím Perú.*, vol 7 (2017).pp. 10.

MEDINA, M. & POZO, P. "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". *infoANALÍTICA* [en línea], 2016, vol. 1, no. 1. [Consulta: 3 diciembre 2019]. ISSN 2602-8344. Disponible en: <http://infoanalitica-puce.edu.ec/index.php/infoanalitica/article/view/44>.

MIJAYLOVA, P., LÓPEZ, S., CARDOSO, L. & RAMÍREZ, E. "Tratamiento de efluentes del proceso de curtido al cromo". *Rev Soc Quím Perú* , vol 2 (2015).

MOROCHO, M. *Tratamiento de aguas residuales de una curtiembre en el cantón Cuenca mediante dosificación EMAs*. Cuenca: Universidad de Cuenca. (2017)

ORTIZ, M. Evaluación de la capacidad de residuos florícolas (tallos de rosa) como bioadsorbente de cromo presente en los efluentes de la industria curtiembre (Trabajo de titulación). Escuela Superior Politécnica De Chimborazo- Ecuador. 2018. pp 65

PARDO, P., CALATAYUD, J.M. & ALARCÓN, J., "Chromium oxide nanoparticles with controlled size prepared from hydrothermal chromium oxyhydroxide precursors". *Ceramics International*, vol. 43, (2017), no. 2, pp. 9. ISSN 02728842. DOI 10.1016/j.ceramint.2016.11.104.

PEI, Z. y ZHANG, Y. "A novel method to prepare Cr₂O₃ nanoparticles." *Materials Letters*, vol 20, (2008), pp. 3.

RASOOLI, A., SAMAN, M. & KABSKAR, M., "Cr₂O₃ nanoparticles_ A promising candidate to improve the mechanical properties and corrosion resistance of Ni-Co alloy coatings". *Ceramics International*, vol 34, (2018.)pp. 8.

RAZA, M.A., KANWAL, Z. & RIAZ, S., "Antibacterial performance of chromium nanoparticles against Escherichia coli, and Pseudomonas aeruginosa". , 2016. pp. 6.

SANGWAN, P. & KUMAR, H., Synthesis, characterization, and antibacterial activities of chromium oxide nanoparticles against Klebsiella Pneumoniae. *Rev Soc Quím Perú* , , vol. 10, (2017) .no. 2, pp. 4.

SEVERICHE SIERRA, C.A. & GONZÁLEZ GARCÍA, H. "Verificación analítica para las determinaciones de cromo hexavalente en aguas por espectrofotometría". *Ingenierías USBmed*, vol. 4, (2013),no. 1, pp. 22. ISSN 2027-5846. DOI 10.21500/20275846.279.

SIGMA ALDRICH, Productos Sigma-Aldrich. Chromium(III) sulfate hydrate 342432 [en línea]. [Consulta: 25 noviembre 2019]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/342432>.

STEA, M. Óxido de cromo (III): estructura, nomenclatura, propiedades, usos. *Lifeder* [en línea]. [Consulta: 25 noviembre 2019]. Disponible en: <https://www.lifeder.com/oxido-de-cromo-iii/>.

TAPIA, X. "Reutilización de los baños de curtido en el proceso de pickelado de pieles ovinas". *Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.* vol 18, (2016), (Ecuador) pp.37

TÉLLEZ, J., CARVAJAL, R. & GAITÁN, A. "Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres". *Rev Fac Med Univ Nac Colomb*, vol. 52, (2004).no. 1, pp. 12.

VARGAS, Y., VALDIVIA, A., VARGAS, G., GÓMEZ-VIDALES, V., CARVAYAR, C. & BÓRQUEZ, G. "Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores". *Revista Digital Universitaria*, vol. 14, (2013), no. 5, pp. 13. ISSN 1067-6079.

VINUEZA, D. Diseño de un sistema de reciclaje de los baños de curtición de la empresa Servicueros s.a. (Trabajo de titulación), Escuela Superior Politécnica De Chimborazo- Ecuador. 2012. pp.60-69.