



**Universidad Autónoma de Querétaro**  
**Facultad de Química**  
**Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental**

**DISEÑO DE UN SISTEMA BIOLÓGICO ACOPLADO A UNA  
MEMBRANA PARA REMOCIÓN DE CROMO DE AGUAS  
RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA**

TESIS

Para obtener el título de

**Maestra en Ciencia y Tecnología Ambiental**

Presenta

**Ing. Amb. Xochitl Vanessa Rojas Leyva**

Dirigido por

**Dr. José Alberto Rodríguez Morales**

Santiago de Querétaro, Querétaro, diciembre 2018.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales  
de Información



DISEÑO DE UN SISTEMA BIOLÓGICO ACOPLADO A  
UNA MEMBRANA PARA REMOCIÓN DE CROMO DE  
AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE LA  
CURTIDURÍA

**por**

Xochitl Vanessa Rojas Leyva

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Clave RI:** FQMAC-264144



**Universidad Autónoma de Querétaro**  
**Facultad de Química**  
**Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental**

**Diseño de un sistema biológico acoplado a una membrana para remoción de  
cromo de aguas residuales de la industria de la curtiduría**


Opción de titulación  
**Tesis**

Que como parte de los requisitos para obtener el título de  
**Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental**


Presenta  
**Ing. Amb. Xochitl Vanessa Rojas Leyva**

Dirigido por  
**Dr. José Alberto Rodríguez Morales**

Dr. José Alberto Rodríguez Morales  
Director

  
Firma

Dra. Marina Vega González  
Codirectora

  
Firma


Dr. Víctor Pérez Moreno  
Asesor

  
Firma

Dr. Juan Campos Guillén  
Asesor

  
Firma

Dr. Eusebio Ventura Ramos  
Asesor

  
Firma

  
Dr. Silvia Lorena Amayo Llano  
Directora de la Facultad

  
Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca-Piña  
Director de Investigación y Posgrado

Santiago de Querétaro, Querétaro, diciembre 2018.

## RESUMEN

El agua es el recurso más usado en la mayoría de los procesos industriales, en el caso particular de la industria de la curtiduría se emplean diariamente grandes volúmenes del líquido para producción de cuero material usado en la fabricación de diversos productos de piel, esto tiene como consecuencia la generación de efluentes con una considerable variedad de contaminantes, que deben tratados adecuadamente.

Esta investigación tiene como objetivo el tratamiento de aguas residuales de la industria de la curtiduría mediante un sistema biológico acoplado a uno físico, para ello se usó un reactor aerobio de cristal rectangular con capacidad de 16 L, como medio de soporte se empleó polietileno de alta densidad (PEAD), aquí se procedió a la inoculación y alimentación de los microorganismos con agua residual doméstica (ARD) para promover el desarrollo de la biopelícula, una vez estable el sistema se evaluó el agua tratada teniendo eficiencias de remoción del 81% de la turbidez, 46% del color y 65% de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en ocho horas de tratamiento. Para llevar a cabo el tratamiento del agua residual de curtiduría (ARC) esta se caracterizó previamente y después fue necesario realizar una mezcla con el ARD las relaciones empleadas fueron: 20%-80%, 23%-77%, 30%-70%, 40%-60% y 50%-50% respectivamente, una vez terminada la adaptación se estableció una relación óptima del 40 % y 60 % ARC-ARD respectivamente, donde se obtuvo un 60 % de la remoción de DQO y 53 % de remoción de Cr.

Finalmente, para el tratamiento físico, se diseñó un filtro de lecho empacado, para ello se probaron seis materiales: dos tipos diferentes de zeolita, las cuales se denominaron zeolita A y zeolita B, arcilla, carbón activado y lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) seca y calcinada, este último mostró los mayores porcentajes de remoción de Cr con un 93% en aguas residuales de curtiduría crudas con concentraciones iniciales de  $15\text{mgL}^{-1}$ . En la mezcla ARC-ARD tratada con  $2.95\text{mgL}^{-1}$  de Cr se obtuvo un 89 % de remoción y para ARC-ARD tratadas con concentraciones mayores a  $12\text{mgL}^{-1}$  se obtuvo un 93 % en la remoción del metal.

**Palabras clave:** Cromo, polietileno de alta densidad (PEAD), *Eichhornia crassipes*.

## ABSTRACT

Water is the most used resource in most of the industrial processes, in the case of the tannery industry large volumes of liquid are used daily for leather production, material used in the manufacture of various skin products, this has as consequence the generation of effluents with a considerable variety of pollutants, which must be adequately treated.

This research's objective is to treat wastewater from the tannery industry through a biological system coupled to a physical one, for this purpose a rectangular glass aerobic reactor with a capacity of 16 L was used, high density polyethylene (HDPE) was used as a support medium, then we proceeded to the inoculation and feeding of the microorganisms with domestic wastewater (DWW) to promote the development of the biofilm, once the system was stabilized the treated water was evaluated having removal efficiencies of 81% of the turbidity, 46% of the color and 65% of the Chemical Oxygen Demand (COD) in an eight hours treatment. To carry out the treatment of the tannery wastewater (TWW) this was previously characterized, and then it was necessary to prepare a mixture with the DWW. The relationships used were: 20% -80%, 23% -77%, 30% -70%, 40% -60% and 50% -50% respectively, once the adaptation was completed, an optimal ratio of 40% and 60% TWW-DWW respectively was established, where 60% of the COD removal and 53% of the removal of Cr was obtained.

Finally, for the physical treatment, a packed bed filter was designed, for which six materials were tested: two different types of zeolite, which were called zeolite A and zeolite B, clay, activated carbon and water lily (*Eichhornia crassipes*) dry and calcined, the latter showed the highest percentages of Cr removal with 93% in crude tannery wastewater with initial concentrations of  $15\text{mgL}^{-1}$ . In the TWW-DWW mixture treated with  $2.95\text{ mgL}^{-1}$  of Cr, 89% of removal was obtained and for ARC-ARD treated with concentrations greater than  $12\text{ mgL}^{-1}$ , a 93% of metal removal was obtained.

**Keywords:** chromium, high density polyethylene (HDPE), *Eichhornia crassipes*.

## DEDICATORIA

*A mi querida sobrina Luisa Xareni, quien me inspira a esforzarme y superarme cada día, espero que con el tiempo siga siendo digna de tu admiración.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Autónoma de Querétaro y al Centro de Geociencias de la Universidad Autónoma de México, donde fue posible llevar a cabo la realización del presente proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado durante los dos años para realizar esta investigación.

Al Dr. José Alberto Rodríguez Morales y a la Dra. Marina Vega González por su apoyo y asesoría para culminar esta maestría.

Al Dr. Víctor Pérez Moreno y al Dr. Juan Campos Guillen que forman parte del comité agradezco sus aportaciones y enseñanzas a lo largo de esta etapa.

Un agradecimiento especial al Dr. Rufino Nava Mendoza por apoyarme al facilitar las herramientas necesarias para realizar esta investigación, de igual manera agradezco a la M. en C. María Carolina Muñoz Torres por su asesoría y paciencia en el laboratorio.

A mis compañeras y amigas: Yesenia Mendoza, Carolina Espinosa, Mónica López y Mirelle Zuñiga, por su asesoría en el laboratorio y apoyarme con sus ideas a lo largo de esta etapa. De igual manera agradezco al Ing. Jesús Antonio Sandin Sánchez por facilitar el trabajo experimental en el laboratorio.

Agradezco especialmente a mis padres Tereso Porfirio Rojas Cuellar y Ana Eloisa Leyva García, por el apoyo incondicional en cada proyecto que he emprendido. A mis hermanas Ana Laura, Claudia Verónica y Nancy, por la motivación y los ánimos que me otorgaron para llegar hasta el final de este proyecto.

A mis amigas de siempre Sarai Camarena y Ángeles Cano quienes además de brindar su amistad me han motivado a crecer tanto profesional como personalmente.

Finalmente, agradezco a mi novio, compañero y amigo Samuel de Jesús Peña Monzón por estar presente siempre en los buenos y malos ratos, por su compañía y apoyo incondicional en todo momento y por impulsarme a mejorar cada día.

## ÍNDICE GENERAL

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 1.      | INTRODUCCIÓN.....   | 1  |
| 2.      | MOTIVACIÓN DE LA PROPUESTA .....                                    | 3  |
| 3.      | MARCO TEÓRICO.....  | 5  |
| 3.1     | Generalidades de la Industria de la Curtiduría .....                | 5  |
| 3.1.1   | Descripción del proceso de curtido.....                             | 5  |
| 3.1.2   | Impacto Ambiental de la Industria de la Curtiduría .....            | 7  |
| 3.1.3   | Composición de las aguas residuales de la Curtiduría .....          | 7  |
| 3.2     | Cromo Propiedades y Características.....                            | 8  |
| 3.2.1   | Propiedades Físicas.....  | 8  |
| 3.2.2   | Propiedades Químicas .....  | 9  |
| 3.2.3   | Toxicología del cromo.....  | 11 |
| 3.2.4   | Efectos a la salud .....  | 12 |
| 3.3     | Tratamiento de Aguas Residuales.....                                | 14 |
| 3.3.1   | Tipos de métodos para el tratamiento de aguas residuales .....      | 14 |
| 3.3.2   | Tratamientos biológicos en el tratamiento de aguas residuales ..... | 16 |
| 3.3.2.2 | Desarrollo de cultivos Fijos .....                                  | 18 |
| 3.3.2.3 | Materiales de soporte en los sistemas de lodos activados fijos..... | 19 |
| 3.3.2.5 | El cromo y su interacción con las bacterias .....                   | 21 |
| 3.3.3   | Métodos Físicos.....  | 24 |
| 3.3.3.1 | Lechos Empacados.....   | 25 |
| 3.3.3.2 | Mecanismo de adsorción en un lecho empacado .....                   | 26 |
| 3.3.3.3 | Materiales Inorgánicos en la remoción de cromo.....                 | 27 |
| 3.3.3.4 | Materiales orgánicos en la remoción de Cr.....                      | 29 |
| 3.3.3.5 | <i>Eichhornia crassipes</i> en la remoción de Cr.....               | 29 |
| 5.      | OBJETIVO GENERAL.....   | 32 |
| 5.1     | OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....  | 32 |
| 6.      | METODOLOGÍA .....   | 33 |
| 6.1     | Desarrollo del proceso biológico aerobio fijo (PBAF) .....          | 33 |
| 6.1.1   | Desarrollo del medio de soporte de PEAD.....                        | 33 |
| 6.1.1.1 | Determinación de biomasa adherida.....                              | 34 |



|         |   |    |
|---------|---|----|
| 6.1.1.2 | Determinación de Sólidos Volátiles en el lodo.....  | 34 |
| 6.1.1.3 | Observación del lodo al microscopio.....  | 35 |
| 6.1.2   | Crecimiento y adaptación <i>In Vitro</i> de los lodos.....                                  | 35 |
| 6.1.2.1 | Evaluación del PBAF del tratamiento de aguas residuales domésticas....                      | 36 |
| 6.2     | Exposición y adaptación de los microorganismos al agua residual de curtiduría               | 37 |
| 6.2.1   | Pretratamiento de Sedimentación.....  | 37 |
| 6.2.2   | Caracterización del agua residual de la curtiduría .....                                    | 37 |
| 6.2.3   | Desarrollo de la relación optima agua residual de curtiduría-agua residual doméstica.....   | 39 |
| 6.2.4   | Evaluación del PBAF en el tratamiento de aguas residuales de la mezcla ARC-ARD.....         | 40 |
| 6.3     | Integración del filtro de lecho empacado para la remoción de cromo.....                     | 41 |
| 6.3.1   | Evaluación de remoción de Cr de los materiales propuestos .....                             | 41 |
| 6.3.2   | Determinación de la capacidad de adsorción de los materiales .....                          | 42 |
| 6.4     | Diseño Experimental.....  | 42 |
| 7.      | RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....   | 46 |
| 7.1     | Evaluación del Proceso Biológico Aerobio Fijo (PBAF) .....                                  | 46 |
| 7.1.1   | Desarrollo y evaluación de la biopelícula en el medio de soporte PEAD .....                 | 46 |
| 7.1.2   | Evaluación del agua doméstica tratada por el sistema PBAF.....                              | 47 |
| 7.2     | Exposición y adaptación de los microorganismos al agua residual de curtiduría               | 49 |
| 7.2.1   | Pretratamiento de Sedimentación.....  | 49 |
| 7.2.2   | Caracterización del agua residual de curtiduría .....                                       | 51 |
| 7.2.3   | Desarrollo de la relación optima Agua Residual Doméstica – Agua Residual de Curtiduría..... | 52 |
| 7.2.4   | Evaluación del PBAF en el tratamiento de aguas residuales de la mezcla ARC-ARD.....         | 56 |
| 7.3     | Integración del filtro de lecho empacado para la remoción de cromo.....                     | 57 |
| 7.3.1   | Evaluación de remoción de Cr de los materiales propuestos .....                             | 58 |
| 7.3.2   | Determinación de la capacidad de adsorción de los materiales.....                           | 59 |
| 7.4     | Diseño Experimental.....  | 60 |
| 7.7.1   | Análisis Estadístico en la Remoción de Cr total por <i>E. crassipes</i> .....               | 62 |
| 8.      | CONCLUSIONES.....   | 64 |
| 9.      | PERSPECTIVAS .....  | 66 |
| 10.     | BIBLIOGRAFÍA.....   | 67 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Propiedades del Cromo .....   | 9  |
| Tabla 2. Sistemas y materiales en la remoción de Cr .....  | 28 |
| Tabla 3. Superficies de contacto del medio de soporte .....  | 33 |
| Tabla 4. Muestras por cada ciclo de operación .....  | 36 |
| Tabla 5. Análisis del agua residual de curtiduría .....  | 38 |
| Tabla 6. Biodegradabilidad del agua .....  | 39 |
| Tabla 7. Relación agua doméstica-agua curtiduría .....   | 39 |
| Tabla 8. Tratamientos de lechos empacados.....   | 43 |
| Tabla 9. Evaluación del agua tratada por el PBAF .....   | 48 |
| Tabla 10. Sedimentación del agua residual de curtiduría .....  | 49 |
| Tabla 11. Caracterización del agua residual de curtiduría.....   | 51 |
| Tabla 12. Comparación de color en aguas residuales y residuales tratadas .....   | 52 |
| Tabla 13. Evaluación de la DQO durante la adaptación al agua residual de curtiduría ....   | 54 |
| Tabla 14. Evaluación de la remoción de DQO en el tratamiento de la mezcla ARC-ARD  | 55 |
| Tabla 15. Caracterización del agua residual de curtiduría.....   | 57 |
| Tabla 16. Evaluación de pH, Temperatura, CE y STD al agua residual de curtiduría<br>después de estar en contacto con los diferentes materiales ..... | 58 |
| Tabla 17. Evaluación de Color, Turbidez y DQO al agua residual de curtiduría después de<br>estar en contacto con los diferentes materiales .....     | 58 |
| Tabla 18. Remoción de Cr total .....   | 59 |
| Tabla 19. Capacidades de absorción.....  | 59 |
| Tabla 20. Caracterización Aguas Residuales y Residuales Tratadas.....  | 60 |
| Tabla 21. Evaluación de los Tratamientos con ECS y ECS con diferente [Cr] .....  | 61 |
| Tabla 22. Evaluación de los Tratamientos con ECS y ECS con diferente [Cr] .....  | 62 |
| Tabla 23. Remoción de Cr total por <i>Eichhornia crassipes</i> seca (ECS).....   | 63 |
| Tabla 24. Remoción de Cr total por <i>Eichhornia crassipes</i> calcinada (ECC) .....   | 63 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Diagrama de predominio de especies de $\text{Cr}^{6+}$ en función del pH .....                             | 10 |
| Figura 2. Bacilos y cocobacilos en medios con $\text{Cr}^{6+}$ .....   | 23 |
| Figura 3. Curva de ruptura típica del carbón activado. ....  | 27 |
| Figura 4. Medio de Soporte de material PEAD.....   | 33 |
| Figura 5. Esquema del tratamiento de <i>Eichhornia crassipes</i> .....   | 41 |
| Figura 6. Lecho empacado .....   | 43 |
| Figura 7. Esquema de filtración por lecho empacado.....  | 44 |
| Figura 8. Adherencia del lodo al medio de soporte Polietileno de alta densidad (PEAD) .                              | 46 |
| Figura 9. Vista al microscopio de lodo en suspensión y fijo al medio de soporte.....                                 | 47 |
| Figura 10. Muestras de agua residual y residual tratada por el sistema biológico .....                               | 48 |
| Figura 11. Comparación agua de curtiduría sedimentada y sin sedimentar .....   | 50 |
| Figura 12. Curva de calibración Cr.....  | 50 |
| Figura 13. Evaluación de la Turbidez en el PBAF del tratamiento del agua residual<br>mezclada ARC-ARD .....          | 53 |
| Figura 14. Evaluación de la DQO en el PBAF del tratamiento del agua residual mezclada<br>ARC-ARD .....               | 53 |
| Figura 15. Biopelícula en el medio de soporte PEAD después de la adaptación con agua<br>residual de curtiduría. .... | 55 |
| Figura 16. Remoción de la DQO en el PBAF (Relación: 40 % ARD – 60 % ARD) .....                                       | 56 |
| Figura 17. Cinética de remoción de Cr en el PBAF (Relación: 40% ARC – 60 % ARD) ...                                  | 57 |
| Figura 18. Tratamiento Físico mediante lechos empacados. ....  | 61 |

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso indispensable para la vida, su uso es de gran importancia en diversas actividades como las domésticas, agrícolas e industriales. En México el uso del agua se distribuye en un 77% para la agricultura, 14% para el abastecimiento público, 5% para las termoeléctricas y el 4% para la industria (CONAGUA, 2014), aunque éste último parece un porcentaje bajo la industria tiene un gran impacto ya que el agua usada en los diversos procesos genera efluentes con una gran variedad de contaminantes que son descargados muchas veces sin control alguno tanto al suelo, así como a diferentes cuerpos de agua, esto tiene como consecuencia un impacto negativo, no solo sobre los ecosistemas sino también en la salud pública (Ortíz y Carmona, 2014).

Existen diferentes rubros industriales, sin embargo, las que tienen un mayor impacto por los efluentes emitidos al ambiente son aquellas que dentro de sus procesos emplean metales pesados, como mercurio, níquel, cobre, plomo y cromo, este último es usado en diversas industrias donde destacan principalmente tres, la metalúrgica, de materiales refractarios y la química en donde el Cr es destinado para la elaboración de pigmentos, colorantes y derivados de cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) y cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) estos comúnmente son usados por la industria de la curtiduría como mordiente y texturizado en el curtido de pieles para la producción de diversos productos de cuero (ATSDR, 2012).

La industria de curtido de pieles tiene un alto consumo de agua, por lo que se origina una gran cantidad de efluentes con diversos contaminantes que son generados durante los diferentes procesos. Estas aguas generalmente son descargadas al alcantarillado o a cuerpos de agua la mayoría de las veces sin ningún tratamiento previo, provocando no solo daños ambientales, sino también a la salud de las poblaciones cercanas a este tipo de industria (Ortíz y Carmona, 2014).

Es por lo anterior que es indispensable la implementación de sistemas eficientes en el tratamiento de aguas residuales de la industria de la curtiduría que

garanticen la disminución de los contaminantes. Para ello y se han propuesto una gran variedad de sistemas la mayoría enfocados principalmente a la remoción del Cr, dentro de estos tratamientos destacan los químicos, físicos y biológicos, ejemplos de los primeros son las resinas de intercambio iónico y precipitación, este último es el tratamiento más usado, el cual consiste en neutralizar el pH de los efluentes y posteriormente el  $\text{Cr}^{3+}$  es precipitado a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en esta forma puede ser confinado. Sin embargo, estos sistemas no son del todo satisfactorios, ya que, si bien pueden tener eficiencias altas en la remoción del metal, presentan desventajas como la generación residuos secundarios, por el uso de diversos compuestos químicos, además de significar un gran costo ya que se requiere la compra constante de dichos productos.

En el caso de los sistemas físicos el método más usado es el de filtración donde son usados una variedad de materiales tanto orgánicos como inorgánicos para la remoción del Cr, sin embargo, se debe tener cuidado ya que algunos materiales pueden verse afectados por la alta cantidad de contaminantes contenidos en las aguas residuales de curtiduría, por lo que es necesario en ocasiones tratamientos previos que eliminen estas interferencias (Calvo *et al.*, 2009).

La biosorción es un método con el que se han obtenido buenos resultados para remover metales pesados como el Cr. Se trata de un proceso pasivo que se basa en la afinidad entre un sorbente y un sorbato (Volesky, 2007). El sorbente usado o biomasa se usa de forma inerte y puede tratarse de algas, hongos, bacterias, plantas e incluso desechos de la industria alimentaria.

En cuanto a los sistemas biológicos estos se basan en el uso de microorganismos para la remoción de contaminantes como el Cr, los sistemas más destacados dentro de estos son los tratamientos con lodos activados los cuales consisten en una masa de microorganismos capaces de remover la materia orgánica y diversos contaminantes contenidos en los efluentes, los sistemas pueden ser aerobios o anaerobios (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

A pesar de que los tratamientos biológicos no reportan altas eficiencias en la remoción del Cr en conjunto con un sistema físico puede ser una alternativa viable

para el tratamiento de aguas residuales de la curtiduría, es por ello por lo que el objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un sistema acoplado que mediante el proceso biológico remueva el material orgánico y a través del físico y biosorción se disminuya el Cr contenido en los efluentes de la curtiduría.

## **2. MOTIVACIÓN DE LA PROPUESTA**

Los efluentes de la industria de la curtiduría representan un gran desafío, ya que contienen una amplia variedad de contaminantes, así la mayor parte de estos aparecen listados como residuos peligrosos en la NOM-052-SEMARNAT-1993 destacando principalmente al Cr. Estas aguas al ser descargadas al ambiente sin tratamiento alguno afectan el desarrollo de los ecosistemas por el cambio de condiciones que generan tales como la toxicidad, olor, color, entre otras, teniendo como consecuencia que diversos organismos como plantas, animales y microorganismos se vean perjudicados al estar en contacto con estas aguas (Lavado *et al.*, 2005).

Debido al gran impacto ambiental que generan los efluentes de la industria de la curtiduría, es preciso tener un tratamiento adecuado de estos, lo cual obliga a acopiarlos, almacenarlos, transportarlos, reciclarlos, tratarlos o confinarlos a través de empresas autorizadas. Sin embargo, estas obligaciones no se cumplen correctamente y los efluentes son vertidos indiscriminadamente a cuerpos de agua sin un tratamiento previo, la mayoría de los desechos van a dar al drenaje municipal, tiraderos clandestinos o particulares (Forero *et al.*, 2005).

En México la mayor parte de las curtidurías se encuentran en la ciudad de León registrando un 73%, 11 % en Guadalajara, 11% en la ciudad de México y 5% en el resto del país (INEGI, 2014). Como en León se encuentra la mayor concentración de estas, es aquí es aquí donde se lleva a cabo el 69.2% del curtido y acabado de cuero y piel y el 57.8% de la producción nacional de calzado (INEGI, 2009).

El proceso de curtido de la piel se lleva a cabo por dos métodos, uno es el curtido al Cr y el otro es mediante taninos vegetales, la gestión del agua y energía

reporta que en las curtidorías leonesas el primero es el método más utilizado en el 80% de la industria, mientras que solo el 20% emplea el segundo método (ANPIC, 2013). Considerando que el 92% de los establecimientos registrados en las cámaras de curtido en México aplican el curtido al Cr y que las concentraciones promedio del  $\text{Cr}^{3+}$  en los efluentes varían entre 26 y  $78 \text{ mgL}^{-1}$  se calcula que se descargan al ambiente alrededor de 418 toneladas de  $\text{Cr}^{3+}$  al año (Nacheva *et al.*, 2003). Por lo que esto representa un gran problema ambiental ya que el metal puede extenderse a otros sitios aumentando la pluma de contaminación y representar un gran riesgo a las poblaciones que se encuentren expuestas.

En México el índice de descarga determinado para la industria de la curtidoría está en el rango de 29 a  $96 \text{ Lkg}^{-1}$  de materia prima, sin embargo, solamente el 1% de las plantas curtidoras cuenta con instalaciones adecuadas para el tratamiento de las aguas. En la Ciudad de León el agua residual descargada por año a cuerpos residuales de control federal es de  $319,050,000 \text{ m}^3$  de los cuales el 90.6% corresponde a aguas de origen municipal y el 6.3% provienen de las industrias, a pesar de ser un porcentaje menor éstas últimas atribuyen una contaminación mayor (Vidaurri-Ramírez y Morgan-Beltrán, 2011).

En la mayoría de las curtidorías de la Ciudad de León el único pretratamiento que se les da a los efluentes es la remoción del material grueso mediante la instalación de rejillas, la efectividad de estos procesos es limitada y no es posible cumplir con las normas que son cada vez más estrictas, sin embargo, aún con el implemento de estas muchas industrias siguen descargando al alcantarillado municipal, por lo general sin ningún pretratamiento especial. Así, la falta de sistemas de control integral de la contaminación en el sector ha provocado serios problemas ambientales en las regiones de mayor concentración de empresas de la curtidoría (Nacheva *et al.*, 2003). Por lo que se vuelve indispensable que estas aguas reciban un tratamiento adecuado que permita la disminución y/o eliminación de los diversos tipos de contaminantes y se cumpla con las respectivas normas ambientales para tener un manejo correcto en su descarga a cuerpos de agua o al sistema de alcantarillado (Oller *et al.*, 2011).

### **3. MARCO TEÓRICO**

#### **3.1 Generalidades de la Industria de la Curtiduría**

El agua es un recurso ampliamente usado por diferentes sectores industriales, sin embargo, en México pocas son las industrias que cuentan con plantas de tratamiento de aguas adecuadas. En el caso de la industria de la curtiduría en México existen diversos negocios de tipo familiar ubicados en su mayoría en la ciudad de León, Gto. Por lo que el tratamiento de los efluentes generados es nulo (INEGI, 2014).

El proceso de curtido de pieles tiene como finalidad la elaboración de diversos objetos de piel con valor comercial. En dicho proceso las pieles de los animales se transforman en un material denominado cuero, que se conserva a través del tiempo. La piel está constituida por tres partes: la epidermis (piel superficial), el cutis o corium (piel propia del cuero) y el subcutis (Tejido situado debajo de la piel). Las pieles que se utilizan son las de bovino, porcino, ovino, y en menor cantidad la de equino, siendo la primera la más comúnmente usada; estas constituyen la principal materia prima del sector industrial del curtido, las pieles de los animales en bruto se obtienen como subproducto de las industrias cárnicas, y de no ser por el curtido habría que depositarlas en botaderos, rellenos sanitarios o someterlas a incineración (Carabias-Lillo, *et al.*, 1999).

##### **3.1.1 Descripción del proceso de curtido**

El proceso se inicia con la recepción de la materia prima, la piel puede estar fresca o tener un pretratamiento de curado sin decir que se encuentra conservada por sales, posteriormente la piel es desinfectada, se continúa con el pelambre que es la remoción del pelo, posteriormente el desencalado, descarnado, desengrasado, piquelado, curtido, secado, engrasado, planchado y clasificación; sin embargo, el proceso completo se puede clasificar básicamente en cuatro etapas (ANPIC, 2013):



1. La primera etapa se denomina “**Ribera**” en ella se lleva a cabo la limpieza de la piel que se recibe como materia prima que puede ser fresca, seca o estar conservada con sal común (cloruro de sodio), en cuyo caso se denomina “verde salada”; la limpieza que se realiza es similar para todos los tipos de piel; en esta etapa se eliminan todos los componentes de la piel que no son transformables a cuero, como sales de sodio, pelo y material proteínico. De manera general una vez recibidas las pieles, estas se someten en tambores rotatorios a una fase de pre-remojo, enseguida se tiene una fase de remojo con agua, bactericida, tensoactivo y álcali, posteriormente viene el “pelambre” donde se utiliza sulfuro de sodio, sulfhidrato de sodio, cal hidratada y tensoactivos derivados del petróleo usados para eliminar el pelo y la epidermis, aumentar la separación entre las fibras de colágeno de la piel, destruir proteínas no estructurales, así como nervios, vasos sanguíneos, etc. De aquí las pieles pasan al “descarne” que consiste en una operación mecánica para separar la endodermis, constituida por proteínas y grasas, después de todas estas operaciones la piel pasa a la segunda etapa.
2. El proceso de “**Curtido**”, comprende en impartir estabilidad química y física a la piel evitando su putrefacción y haciéndola resistente a cambios de temperatura y humedad. El curtido puede realizarse con materiales de origen vegetal (curtido vegetal) o con sales inorgánicas como sales de Cr (curtido al cromo). La piel curtida se denomina cuero azul o con el término inglés “wet blue”, el proceso de curtido varía dependiendo al origen de la piel y a las características que se busca impartir al cuero.
3. La tercera etapa se conoce como “**RTE**” (Recurtido, Teñido y Engrase), y en ella se logra que el cuero adquiera suavidad, color y otras características que son necesarias para la fabricación de diversos artículos.
4. Finalmente, en la cuarta etapa denominada “**Acabado**” en dicha etapa se imparte al cuero las características específicas como puede ser el grabado, color y tacto, entre otros, para lo cual se utilizan diversos materiales como lacas, pigmentos, tectos, etc., a fin de lograr las especificaciones que se requieren para cada producto de cuero.

### **3.1.2 Impacto Ambiental de la Industria de la Curtiduría**

La cantidad y composición de los residuos que genera la industria de la curtiduría, dependen principalmente de la técnica de curtido utilizada, pero también del número y tipo de operaciones realizadas. No obstante, a pesar de las diferencias en los procesos, la composición del efluente final resulta relativamente homogéneo, debido a que el mayor volumen se genera en la ribera y el curtido (Ortiz y Carmona, 2014).

La generación de residuos sólidos y aguas residuales con mayor impacto ambiental negativo se producen en la etapa de Ribera, ya que durante la limpieza de las pieles se generan residuos líquidos salinos con una gran carga orgánica y un valor alto de pH, estos residuos generalmente son producidos por los procesos de lavado y descarnado de las pieles (García-Salazar, 2008).

Otro de los procesos que también destaca por la alta generación de contaminantes es el curtido al cromo donde son empleados licores concentrados de sales de  $\text{Cr}^{3+}$ , esto genera una cantidad importante de efluentes contaminantes los cuales deben ser tratados a fin de cumplir con la legislación ambiental, ya que los diversos compuestos del metal representan una gran amenaza al ambiente y al hombre debido a sus efectos nocivos (Chávez-Porras, 2010).

Durante el resto de los procesos también son desechados residuos sólidos constituidos principalmente por proteínas, grasas y pelambre, los cuales pueden llegar a representar hasta el 30% del peso del cuero; por lo que es importante también un buen manejo tanto para las aguas residuales generadas como para el material sólido, ya que si no son tratados adecuadamente pueden causar graves problemas de contaminación ambiental (Iñiguez *et al.*, 2010).

### **3.1.3 Composición de las aguas residuales de la Curtiduría**

La industria de curtido de pieles genera grandes cantidades de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica, sólidos, salinidad y metales pesados como el Cr, la mayor parte de estos aparecen listados como residuos

peligrosos, en la Norma Oficial Mexicana (NOM-052-SEMARNAT-1993), lo cual obliga que se tenga una adecuada gestión de dichos contaminantes.

Además, se generan otros residuos sólidos provenientes del proceso, entre los que se encuentran polvo o raspa de piel, desechos de descarte, pelo, grandes cantidades de sangre, estiércol, grasas, proteínas tanto en solución como en suspensión. Al estar contenidos dentro de las descargas de la curtiduría, todos estos desechos generan una alta carga de materia orgánica de lenta degradación, provocando la creación de condiciones anaerobias de lenta biodegradación debido al elevado consumo de oxígeno disuelto. Estas condiciones, además de afectar la vida acuática, favorecen la producción de algunos gases nocivos como el hidrógeno sulfurado ( $H_2S$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y metano ( $CH_4$ ) (Álvarez-Castañón, 2014).

En esta industria se estima que, por cada 1,000 kg de piel vacuna, sólo el 26% se convierte en cuero, el resto se considera residuos, teniendo como consecuencia la generación de un gran volumen de aguas residuales con altas concentraciones de materia orgánica y microorganismos patógenos, según el proceso de curtido empleado se pueden presentar altas concentraciones de cloruro de sodio, sulfuros, Cr, siendo el más elevado éste último, ya que se ha reportado concentraciones que fluctúan entre 2,900 a 4,600  $mgL^{-1}$  de  $Cr^{3+}$  (Nacheva *et al.*, 2003).

## **3.2 Cromo Propiedades y Características**

### **3.2.1 Propiedades Físicas**

El Cr es un elemento natural ubicuo que se encuentra en rocas, plantas, animales y gases volcánicos; fue descubierto en 1762 en cromato de plomo ( $PbCrO_4$ ) el cual forma el mineral crocoita. Es el sexto metal en abundancia sobre la corteza terrestre en donde se encuentra comúnmente como óxido ( $Cr_2O_3$ ) y combinado con hierro y oxígeno da lugar a la formación de cromita ( $FeCr_2O_4$ ) el principal mineral, en su forma reducida es un metal de color blanco, duro, brillante

y frágil, algunos minerales y piedras preciosas deben su color al Cr (Cotton y Wilkinson, 2008).

En el ambiente se encuentra en diversas formas; las más comunes son cromo elemental Cr (0), las derivadas del Cr<sup>3+</sup> y las del Cr<sup>6+</sup>. Es importante mencionar que el Cr metálico Cr (0) y los derivados del Cr<sup>6+</sup> son de origen antropogénico (ATSDR, 2012).

### 3.2.2 Propiedades Químicas

El Cr es un metal pesado de la primera serie de metales de transición, a lo que se debe sus principales propiedades fisicoquímicas y bioquímicas. Entre las cuales destacan que posee y puede funcionar con varios estados de oxidación, cuando se encuentra como Cr<sup>3+</sup> tiende a formar iones complejos; algunos de sus compuestos son paramagnéticos (Albert, 2004). En la Tabla 1 se muestran algunas de las características más relevantes del Cr.

| Símbolo                | <b>Cr</b>  |
|------------------------|--|
| Número Atómico         | 24   |
| Peso Atómico           | 51.996   |
| Punto de ebullición    | 2665 °C  |
| Punto de fusión        | 1875 °C  |
| Densidad               | 7.19 g/ml  |
| Estructura Electrónica | Ar <sup>18</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> |

El Cr es muy resistente a los agentes corrosivos ordinarios; el metal se disuelve con bastante facilidad en ácidos minerales no oxidantes como ácido hidrocórico y sulfúrico. El agua regia y ácido nítrico hacen pasivo al metal y no es fácil disolverlo en estos reactivos. Es muy activo cuando no se encuentra en un estado pasivo y desplaza fácilmente al cobre, estaño y níquel de las soluciones

acuosas de sus sales, y a temperaturas elevadas se une directamente con halógenos, azufre, boro, nitrógeno y carbono (Cotton y Wilkinson, 2008).

En el ambiente se presenta en diferentes estados de oxidación que van de -2 a +6, siendo el  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$  los estados biológicamente más significativos (Valko *et al.*, 2005). El Cr presente en soluciones acuosas frecuentemente se encuentra como:  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ , los dos estados de oxidación presentan diferente biología, química y propiedades ambientales (Islas y Bojórquez, 2011; Leyva, *et al.*, 2008).

En la Figura 1 se muestra las especies dominantes en soluciones acuosas a diferente pH, como se observa la forma predominante a un pH menor a 3 es el  $\text{Cr}^{3+}$ . La especie  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  se forma en un intervalo muy estrecho de pH, entre 6.27 y 6.84, entre pH 7 y 11, la forma predominante es  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y la solubilidad del hidróxido es mínima. Por lo que a mayores valores de pH se forma  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  y aumenta la solubilidad del Cr (Nacheva *et al.*, 2005). El  $\text{Cr}^{6+}$  se encuentra comúnmente como ion cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) a un pH neutro o como ion dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) a pH ácido (Chávez-Porras, 2010). Por lo que es importante identificar el estado del metal, ya que su comportamiento puede variar según la matriz en la que se encuentre.

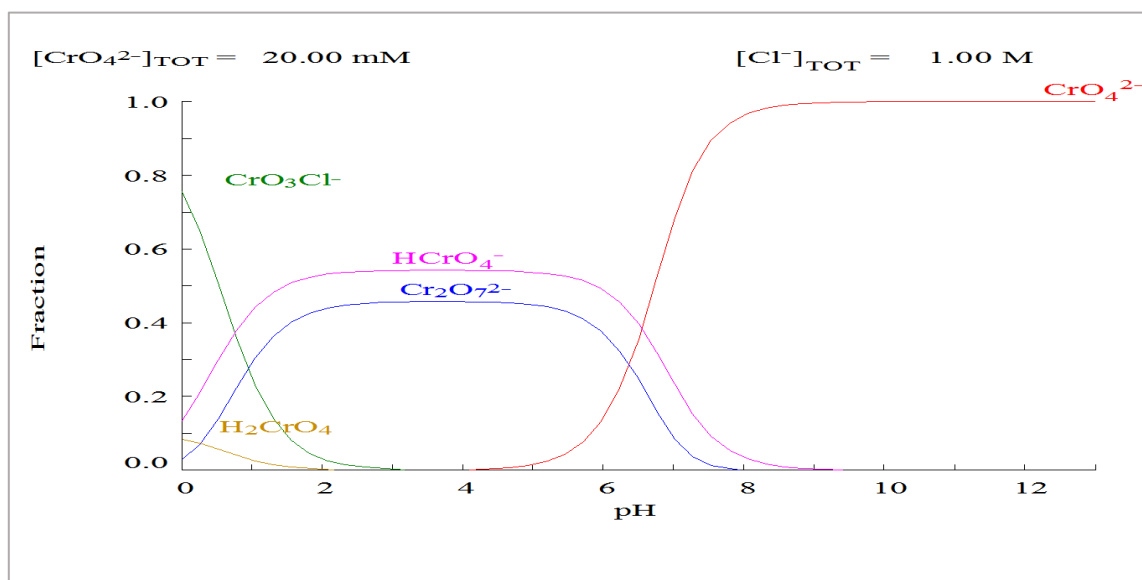


Figura 1. Diagrama de predominio de especies de  $\text{Cr}^{6+}$  en función del pH  
 $[\text{Cr}^{6+}] = 20 \text{ mM}$  en  $\text{NaCl}$   $1 \text{ Mol/L}$ ; Temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Rojas-Leyva, 2014).

### 3.2.3 Toxicología del cromo

El Cr se encuentra naturalmente en el ambiente, sin embargo, las concentraciones de éste pueden aumentar cuando es emitido por fuentes antropogénicas. En el aire los niveles naturales de concentración de Cr total son bajos, en zonas rurales la concentración es menor a  $0.01 \text{ mgm}^{-3}$  y en zonas urbanas va de  $0.01$  a  $0.03 \text{ mgm}^{-3}$  (ATSDR, 2012); no obstante, las emisiones de la industria química que usan o producen compuestos de Cr, los incineradores, el polvo de cemento, el humo de cigarrillo y la gestión inadecuada de los desechos peligrosos pueden incrementar la concentración hasta valores de  $0.5 \text{ mgm}^{-3}$  y constituir un riesgo a la salud para las poblaciones cercanas (Albert, 2004).

El Cr en el agua generalmente puede encontrarse de manera natural o ser descargado en las aguas residuales de industrias que emplean el Cr en sus procesos, a aguas superficiales y mantos freáticos aportando cantidades relativamente altas del metal. Hay que considerar que el Cr total presente comúnmente en cuerpos de agua es bajo ( $10 \mu\text{gL}^{-1}$ ), cuando estos efluentes son vertidos a cuerpos de agua se pueden alcanzar concentraciones superiores a los  $25 \mu\text{gL}^{-1}$  (García-Salazar, 2008).

En los efluentes descargados el Cr normalmente se encuentra como  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ , el primero es el estado más estable y posee poca solubilidad y muy baja movilidad en el suelo, pero existe la posibilidad que los ligandos orgánicos y las condiciones ácidas aumenten su movilidad, de esta manera el metal puede penetrar a mayores profundidades y llegar a los mantos freáticos (Aharchaou *et al.*, 2017), estudios realizados por Bartlett (1991) demostraron que la presencia de  $\text{MnO}_2$  en el suelo favorece la oxidación del  $\text{Cr}^{3+}$  a la forma más tóxica y móvil que es el  $\text{Cr}^{6+}$ .

En ambientes acuáticos el Cr se presente principalmente en dos formas como  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ , sin embargo cuando efluentes contaminados con  $\text{Cr}^{6+}$  son descargados a cuerpos de agua, este presenta una mayor solubilidad y puede permanecer en este estado por largo tiempo, si se encuentra en aguas con bajo contenido en materia orgánica, de lo contrario el  $\text{Cr}^{6+}$  por acción de la materia orgánica se reduce a  $\text{Cr}^{3+}$ , éste último en condiciones básicas o ligeramente básicas, precipita

rápidamente a  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  el cual es un compuesto insoluble, pero si el pH tiende a ser más ácido se tiene como efecto la formación de complejos (Melita y Popescu, 2008). Además, el  $\text{Cr}^{6+}$  también tiene efectos sobre los organismos expuestos, ya que al ser tomado por estos el metal atraviesa la membrana celular y una vez dentro de la célula es reducido a  $\text{Cr}^{3+}$  que es la principal forma en la que se encuentra en el ambiente intracelular (Aharchaou *et al.*, 2017). A pesar de que el Cr en su estado trivalente no es considerado tóxico estudios realizados establecen que los iones de  $\text{Cr}^{3+}$  pueden alterar la fluidez y permeabilidad de la región externa de la membrana celular en células eucariotas (Viti *et al.*, 2014).

Los mecanismos de tolerancia a la toxicidad del Cr dentro de la célula están asociados a su partición subcelular, lo que se refiere a que el metal se distribuye entre los orgánulos, proteínas, péptidos y desechos de la célula, así cuando el metal es acumulado dentro de estos, se les llama depósitos biológicamente activos, los cuales presentan comportamientos sensibles a los metales (Crémazy *et al.*, 2013).

#### **3.2.4 Efectos a la salud**

El Cr es liberado al ambiente en diversas formas, para la población en general las principales fuentes de exposición son por aire, agua y alimentos contaminados con el metal. Los efectos adversos a la salud por Cr, depende del estado de valencia de éste y de la vía de exposición por la cual se adquiere, por lo que puede ser inhalado, ingerido o por adsorbido por vía cutánea (ATSDR, 2012). En el caso del  $\text{Cr}^{3+}$  se sabe que en bajas cantidades es un nutriente esencial para los seres humanos, ya que este promueve la acción de la insulina (Valko *et al.*, 2005).

Al tratarse del  $\text{Cr}^{6+}$  diversos estudios han demostrado que además de ser un elemento fuertemente oxidante, presenta elevada toxicidad y está comprobado que su efecto sobre los seres vivos, aun a bajas concentraciones, puede provocar desórdenes genéticos, cáncer y otros efectos (Ono, 1988), por lo que es reconocido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como un carcinógeno humano por inhalación lo cual es demostrado por datos epidemiológicos, comprobando que la

exposición a largo plazo a altas concentraciones de derivados de  $\text{Cr}^{6+}$  es causa de cáncer de pulmón. En cuanto a su potencial carcinogénico ingerido por vía oral sigue siendo controvertido, sin embargo, una investigación en E.U. respaldada con datos del Programa Nacional de Toxicología NTP (por sus siglas en inglés), que el  $\text{Cr}^{6+}$  fue identificado como probablemente cancerígeno para los seres humanos con una estimación de ingesta de 0.5 (mg/kg/día). Este mismo estudio reveló que las ratas y ratones expuestos a agua potable contaminada con  $\text{Cr}^{6+}$ , desarrollaron anormalidades gastrointestinales, incluyendo tumores orales e intestinales, también se reportó una mayor incidencia de neoplasias benignas y malignas combinados en estómagos, obteniéndose un modelo de base fisiológica de la cinética de Cr de acuerdo con la cual el  $\text{Cr}^{6+}$  podría ser metabolizado en las células rojas de la sangre, el hígado, el riñón y el hueso, después de la exposición oral (Linós *et al.*, 2011).

Es importante evitar que efluentes con altas concentraciones de Cr sean emitidos al medio ambiente, ya que este puede llegar al subsuelo de números sitios y ser absorbido por diversas plantas. Aunque se sabe que todas las plantas contienen Cr de manera natural y por lo común el Cr de origen vegetal tiene una actividad biológica baja, debido a que poseen una concentración promedio que fluctúa entre no detectable y  $0.2 \text{ mgKg}^{-1}$ ; estudios realizados en suelos contaminados por Cr demuestran que estas concentraciones pueden llegar hasta alrededor de 0.5 % en peso de la planta, lo cual afecta e inhibe el crecimiento, afectando al sector agrícola y ganadero que utilizan forrajes para la alimentación de ganado (Lavado *et al.*, 2005; Sánchez *et al.*, 2003;). Es por estas razones que usualmente la principal vía de exposición para la población es la ingestión de alimentos contaminados con el metal (Kumar *et al.*, 2010).

Otra fuente de exposición al Cr es en el agua de beber, para consumo humano las concentraciones promedio de Cr total son inferiores a  $2 \mu\text{gL}^{-1}$ , sin embargo, el agua de pozos puede tener concentraciones mayores esto puede ser debido a que la zona puede tener depósitos importantes de minerales del metal o si está contaminada con  $\text{Cr}^{6+}$  de fuentes industriales que utilicen Cr. Es por ello que las normativas son cada vez más estrictas, en México la NOM-127-SSA1-1994 marca



que para agua de consumo humano el Cr total debe tener un valor máximo de 0.05 mg/L y en cuanto a los efluentes líquidos descargos la NOM-002-SEMARNAT-1996 establece como límite máximo permisible 0.5 mgL<sup>-1</sup> de Cr<sup>6+</sup>, es por ello que los aguas residuales con altas concentraciones de Cr deben ser sometidas a tratamiento que sean eficientes en la remoción del metal a fin de cumplir con las normativas vigentes.

### **3.3 Tratamiento de Aguas Residuales**

Los tratamientos a los que se deben someter los efluentes antes del vertido tienen que garantizar la eliminación o recuperación del o los contaminantes contenidos a fin de cumplir con la legislación reguladora, las aguas tratadas pueden ser reutilizadas o recirculadas para uso interno. Para conseguir una buena calidad en las aguas tratadas existen diversos tratamientos que pueden ser químicos, físicos o biológicos, donde se emplean diversos métodos que de manera general se pueden dividir en no destructivos y destructivos, la aplicación de cada uno de estos depende fundamentalmente del tipo y concentración del contaminante, así como del caudal del efluente (Rodríguez-Fernández *et al.*, 2006).

#### **3.3.1 Tipos de métodos para el tratamiento de aguas residuales**

##### Métodos no destructivos

Estos métodos se refieren a una etapa previa o posterior a la destrucción química, por lo que tiene como objeto remover los contaminantes presentes en el agua residual sin alterar su química. Ejemplo de ellos son los siguientes:

- Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes)
- Desorción (Stripping)
- Extracción en fase líquida con disolventes
- Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración)

## Métodos destructivos

Estos métodos se refieren básicamente a la oxidación de la materia orgánica, es decir la transformación de esta a compuestos menos tóxicos que sean biodegradables o hasta llegar a su mineralización en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Estos se pueden dividir en dos: métodos avanzados y directos, los primeros se refieren a los biológicos y los segundos son aquellos que utilizan oxígeno como agente oxidante e incluyen:

### Oxidación química

- Incineración
- Oxidación húmeda catalítica y no catalítica (anódica o electroquímica)
- Oxidación húmeda supercrítica
- Procesos avanzados de oxidación

Otra forma de clasificar los tratamientos es considerando el estado en que se encuentren los contaminantes en agua, así estos pueden encontrarse como materia en suspensión, materia disuelta o materia coloidal.

### Tratamientos para la eliminación de materia en suspensión

- Desbaste
- Sedimentación
- Filtración (gravedad, presión)
- Flotación (aire disuelto, aire inducido)
- Coagulación-Floculación (Sales de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , polielectrolitos)

### Tratamientos para la eliminación de materia disuelta

- Precipitación
- Procesos electroquímicos (oxidación en ánodo, reducción en cátodo)
- Intercambio iónico (resinas)
- Adsorción (carbón activo granular "CAG" carbón activo en polvo "CAP")
- Desinfección (con  $\text{Cl}_2$  u otros compuestos clorados)

### 3.3.2 Tratamientos biológicos en el tratamiento de aguas residuales

Los tratamientos biológicos se distinguen por ser eficientes, no generar subproductos contaminantes y además ser relativamente económicos, estos se basan en el uso de microorganismos para la remoción o disminución de diversos tipos de contaminantes, estos poseen la capacidad para metabolizar y convertir la materia orgánica, en tejido celular nuevo y diferentes gases. Teniendo en cuenta que el tejido celular es más denso que el agua, este puede ser separado fácilmente con procesos de decantación, completando el tratamiento el agua tratada pueda ser descargada a cuerpos de agua o al sistema de alcantarillado, siempre y cuando cumpla con las respectivas normas ambientales (Oller *et al.*, 2011).

La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal o en suspensión, esta constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento, pero además estos también necesitan de la presencia de nutrientes, que contengan los elementos esenciales para el crecimiento, especialmente N y P (Rodríguez-Fernández *et al.*, 2006).

Los procesos de tratamiento biológico se pueden dividir en dos tipos: procesos aerobios y anaerobios, los primeros se dan en presencia y los segundos en ausencia de oxígeno. Este aspecto es clave a la hora de elegir el proceso biológico más conveniente (Varila-Quiroga y Díaz-López, 2008).

- **Sistemas aerobios:** La presencia de O<sub>2</sub> juega un papel fundamental como aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica que se lleva a cabo en el metabolismo bacteriano, por lo que se obtienen unos rendimientos energéticos elevados, provocando la generación de fangos, debido al alto crecimiento de las bacterias aerobias. Su aplicación a aguas residuales puede estar muy condicionada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua.
- **Sistemas anaerobios:** En este caso el aceptor de electrones puede ser el CO<sub>2</sub> o parte de la propia materia orgánica, obteniéndose como producto de esta reducción el carbono en su estado más reducido, CH<sub>4</sub>. La utilización de

este sistema tiene como ventaja importante, la obtención de un gas combustible.

### **3.3.2.1 Lodos Activados**

Los lodos activados se obtienen de los procesos biológicos, estos se definen como una masa activada de microorganismos, formada por una población heterogénea de microorganismos capaces de estabilizar un residuo en medio aerobio, estos cambian continuamente en función de las variaciones de la composición de las aguas residuales y de las condiciones ambientales. Los microorganismos presentes son bacterias, hongos, protozoos y rotíferos, de estos las bacterias son consideradas las más importantes ya que se han encontrado presentes en todos los tipos de tratamientos biológicos (Ramalho, 2003).

El ambiente aerobio es un parámetro básico para el funcionamiento del reactor, la aireación se consigue mediante el uso de difusores o aireadores mecánicos que pueden estar ubicados en el lecho o la superficie del mismo, estos deben tener la capacidad para suministrar  $1 \text{ kgO}_2/\text{KW}\cdot\text{h}$ , además también sirven para mantener el líquido en estado de mezcla completa. La solubilidad del oxígeno en el agua es pequeña (en torno a  $8\text{-}9 \text{ mgO}_2/\text{L}$  dependiendo de presión y temperatura), el valor mínimo de operación aconsejable de concentración de oxígeno disuelto es de  $2 \text{ mgL}^{-1}$ . Por lo que es importante considerar el consumo eléctrico de esta operación dentro de los costos de operación del proceso (Méndez et al., 2004).

Otro parámetro clave en el proceso se refiere al parámetro A/M, algunas veces denominada I, (intensidad de carga). Se refiere a la relación entre la carga orgánica alimentada y la cantidad de microorganismos disponibles en el sistema, con unidades  $\text{kg (DBO}_5 \text{ o DQO) / kgSSV}\cdot\text{día}$ . Es un parámetro de diseño fundamental, teniendo un valor óptimo entre  $0.3\text{-}0.6$  para las condiciones más convencionales de funcionamiento. Además, tiene una influencia determinante en la buena sedimentación posterior. La denominada “edad celular” también es un parámetro importante. Se refiere al tiempo medio que permanecen los lodos en el interior del

sistema. Esta magnitud suele tener un valor de 5-8 días en condiciones convencionales de operación (Rodríguez - Fernández et al., 2006).

Al cabo de un periodo determinado de tiempo, la mezcla de las nuevas células con las antiguas se conduce hasta un tanque de sedimentación para ser separados por decantación del agua residual tratada. Una parte de las células sedimentadas se recirculan para mantener en el reactor la concentración de células deseadas, mientras que la otra parte se purga del sistema. El empleo de lodos activados ofrece una alternativa eficiente para el tratamiento de aguas residuales ya que poseen una gran variedad de microorganismos capaces de remover materia orgánica, patógenos y nutrientes (Nitrógeno y Fósforo), razón por la cual resulta un método ideal para tratar aguas residuales (Varila-Quiroga y Díaz-López, 2008).

Los procesos de tratamiento biológico aerobio también pueden dividirse según el estado en que se encuentren los microorganismos. Si los microorganismos se encuentran adheridos sobre superficies inertes como piedra, plástico y cerámica se está hablando de procesos en cultivo fijo; por el contrario, los métodos de tratamiento biológico en donde los microorganismos se encuentran suspendidos dentro del agua residual a tratar, se denominan procesos de cultivo en suspensión (Metcalf y Eddy, 2003).

- Cultivos en suspensión: Proceso de fangos activados (lodos activados), y modificaciones en la forma de operar: aireación prolongada, contacto-estabilización, reactor discontinuo secuencial llamado “SBR” por sus siglas en inglés.
- Cultivos fijos: Los microorganismos se pueden inmovilizar en la superficie de sólidos (biomasa soportada), destacando los filtros percoladores (también conocido como lechos bacterianos o filtros biológicos).

### **3.3.2.2 Desarrollo de cultivos Fijos**

Los cultivos fijos consisten en una capa de bacterias que forman una biopelícula, esta se puede adherir y formarse en superficies vivas o no vivas y se define como una estructura compleja con canales de agua y aireación, para el

transporte de nutrientes, desechos, oxígeno y agua. las bacterias se agrupan en colonias con el objeto de buscar protección ante posibles condiciones adversas del medio (Carrasco y Moral, 2015). La biopelícula se compone por una biomasa molecular, polisacáridos extracelulares (PEC) y por productos de lisis celular e hidrólisis. El contenido de biomasa celular varía entre 10 y 90 % de la materia orgánica (Zura, 2013; Carrasco y Moral, 2015). Los microorganismos formadores de biopelícula poseen algunas ventajas sobre los microorganismos suspendidos como: mayor persistencia dentro del sistema; mayores tasas de crecimiento; mayor incremento en la actividad metabólica y mayor resistencia a la toxicidad y agentes biocidas debido al nivel metabólico que posee la biopelícula (Leyva y *et al.*,2016), así se puede decir que la principal función de una biopelícula es asegurar la persistencia de esta y no una multiplicación de los microorganismos, sin embargo estos coexisten en un mismo hábitat sumando esfuerzos para contrarrestar aquello que les es toxico, así se pone en marcha la maquinaria genética capaz de neutralizar el agente microbiano de forma que se puede llegar a decir que se produce un cambio en el fenotipo de la biopelícula (Critchley *et al.*, 2003).

### **3.3.2.3 Materiales de soporte en los sistemas de lodos activados fijos**

El material de soporte tiene como finalidad proveer una superficie específica para fijar la biomasa que trata el agua residual, el material debe contar con características como la porosidad para mejorar la adhesión de los microorganismos y el desarrollo de biopelícula activa, otra característica importante es que el material debe ser inerte es decir no presentar reacción con lo que le rodee, también debe evitar obstrucciones y la formación zonas muertas, además de permitir la retención de sólidos al interior de los reactores (Luyo, 2014, Molina, 2015). Los principales objetivos del medio de soporte son:

- Mejorar el contacto entre el sustrato y los sólidos biológicos contenidos en el reactor.
- Permitir la acumulación de gran cantidad de biomasa.
- Facilitar el flujo uniforme en el reactor.

- Evitar que los sólidos sean arrastrados por fuera del sistema de tratamiento.
- Actuar como un dispositivo para separar los sólidos de los gases.

Existen diversos materiales usados como medios de soporte los más comunes son cerámicas, rocas, y plásticos (Metcalf y Eddy, 2003). En estos últimos han sido usados el PET (Polietileno Tereftalato) y PP (Polipropileno) los cuales muestran superficies específicas de contacto ( $S_e$ ) de 654.62 y 882.5  $m^2/m^3$  respectivamente (Lapo *et al.*, 2014).

La presente investigación propone el uso de polietileno de alta densidad (PEAD) como medio de soporte, este es un termoplástico, mejor descrito como un polímero de adición conformado por unidades repetitivas de etileno, por lo que también se conoce como homopolímero, se describe como un sólido incoloro opaco, a pesar de ser ligero, presenta rigidez (Guerrero *et al.*, 2003). Además, posee diversas características como la resistencia térmica y química a diversos ácidos y gran parte de los disolventes, es por dichas propiedades que es ampliamente usado por la industria en la fabricación de diversos productos del hogar, tuberías, envases de alimentos, detergentes y otros productos químicos (Garraín *et al.*, 2008).

#### **3.3.2.4 Sistemas de lodos activados en la remoción de cromo**

La aplicación de sistemas biológicos para la remoción de Cr se ha estudiado con anterioridad, estos han demostrado que la mayoría de las bacterias que se hicieron crecer en medios con  $Cr^{6+}$  mostraron una reducción en las actividades enzimáticas, así como mutaciones (Ehrlich, 1986). Por la razón anterior es que el tratamiento en plantas de aguas residuales resulta complicado ya que los microorganismos heterotróficos presentes en estas plantas solo resisten concentraciones de 10  $mgL^{-1}$  para Cr total y de 1  $mgL^{-1}$  para  $Cr^{6+}$  (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

Sin embargo, existe una contra parte que nos muestra que diversas bacterias han sido encontradas sobreviviendo en sitios contaminados con  $Cr^{6+}$ , esto debido a la capacidad de resistencia que presentan a dicho metal, es decir demuestran

ventaja sobre otros microorganismos para desarrollarse en condiciones ambientales adversas (Islas y Bojórquez, 2011). Por lo que se han generado una serie de estudios que demuestran la capacidad que estos microorganismos tienen para usar como fuente de nutrientes los contaminantes presentes en el agua y de esta manera reducir su contenido, esto en presencia o ausencia de oxígeno (Metcalf y Eddy, 2003).

Sistemas aerobios han sido implementados para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de  $\text{Cr}^{3+}$ , donde se observó no solo el crecimiento de las bacterias, sino también una remoción del 55-60% del metal. Por otro lado, también se trataron estas aguas en condiciones anaerobias de igual manera se observó el crecimiento bacteriano y la generación de gases de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  y su capacidad para adaptarse a aguas con un máximo de  $60 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{3+}$  (Midha y Dey, 2008).

Los sistemas biológicos aerobios han demostrado ser una alternativa muy viable por su potencial en la remoción de Cr, mostrando ventaja sobre tratamientos como los químicos, ya que no generan residuos secundarios y son más económicos, a pesar de que las eficiencias en la remoción del metal no son tan altas, estas pueden ser mejoras al combinarse con sistemas físicos que aumenten la eficiencia de remoción, por lo que en la presente investigación se propone un sistema mixto de un reactor aerobio fijo con una membrana para el tratamiento de aguas residuales de la industria curtidora.

### **3.3.2.5 El cromo y su interacción con las bacterias**

La aplicación de bacterias para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo se ha estudiado desde ya hace tiempo, los estudios han demostrado que la mayoría de las bacterias que se hicieron crecer en medios con  $\text{Cr}^{6+}$  mostraron una reducción en las actividades enzimáticas, así como mutaciones (Ehrlich, 1986). Por la razón anterior es que el tratamiento en plantas de aguas residuales resulta complicado ya que los microorganismos heterotróficos presentes en estas plantas



solo resisten concentraciones de  $10 \text{ mgL}^{-1}$  para cromo total y de  $1 \text{ mgL}^{-1}$  para cromo hexavalente (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

Sin embargo, existe una contra parte que nos muestra que diversas bacterias han sido encontradas sobreviviendo en sitios contaminados con  $\text{Cr}^{6+}$ , esto debido a la capacidad de resistencia que presentan a dicho metal, es decir demuestran ventaja sobre otros microorganismos para desarrollarse en condiciones ambientales adversas (Islas y Bojórquez, 2011). Por lo que se han generado una serie de estudios que demuestran la capacidad que estos microorganismos tienen para usar como fuente de nutrientes los contaminantes presentes en el agua y de esta manera reducir su contenido, esto en presencia o ausencia de oxígeno (Metcalf y Eddy, 2003). En sistemas aerobios las bacterias emplean el carbono orgánico contenido en el efluente y lo transforman a biomasa y  $\text{CO}_2$ , este tipo de tratamientos han sido implementados en aguas con alto contenido de  $\text{Cr}^{3+}$ , donde se observó no solo el crecimiento de las bacterias, sino también una remoción del 55-60% de  $\text{Cr}^{3+}$ . Por otro lado, también se trataron estas aguas en condiciones anaerobias de igual manera se observó el crecimiento bacteriano y la generación de gases de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  y su capacidad para adaptarse a aguas con un máximo de  $60 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{3+}$  (Midha y Dey, 2008).

Derivado de los sistemas que demuestran la capacidad de las bacterias para crecer en medios con altas concentraciones de cromo, se han realizado diversas investigaciones para identificar algunas especies de bacterias que han sido encontradas sobreviviendo en sitios contaminados con  $\text{Cr}^{6+}$  tales como: *Pseudomonas putida* MK1 y *Escherichia coli* (Cheeung y Gu, 2007), *Pseudomonas aeruginosa* (Aguilera *et al.*, 2004), *Shewanella alga* BrY-MT (Camargo *et al.*, 2003), *E. coli* ATCC 33456 (Guha *et al.* 2001), *Bacillus spp.* (Shakoori *et al.*, 1999) y *Staphylococcus cohnii* que bioacumula  $\text{Cr}^{6+}$  a una concentración inicial de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Donmez y Kocberber 2004).

Investigaciones realizadas por Donmez y Kocberber (2005) donde se aislaron cultivos provenientes de aguas residuales salinas contaminadas con cromo hexavalente, probaron la capacidad de biocumulación de cromo de estas bacterias,

para lo cual los aislados fueron sometidos a concentraciones de  $50 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{6+}$  y 4% (p/v) de NaCl, los cultivos mixtos mostraron eficiencias del 98.9% de remoción. Posteriormente se aislaron dos cepas, las cuales mostraron porcentajes de bioacumulación de 99.3% y 99.1%. Sin embargo, dichas cepas no han sido aún identificadas, pero pueden ser empleadas presuntivamente en los cultivos mixtos o aislados para la remoción de  $\text{Cr}^{6+}$  de aguas salinas contaminadas.

En 2011 Islas y Bojórquez encontraron en sedimentos de río un grupo de seis bacterias entéricas en forma de bacilos y cocobacilos, clasificadas como Gram negativas metabólicamente distintas, capaces de reducir  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , las cuales mostraron eficiencia que de 7.54 hasta 40.80%.

Dichas bacterias no fueron completamente identificadas, sin embargo, debido a sus características morfológicas y a la clasificación del sistema API 20E se presume que podría tratarse de especies como *Bordetella*, *Alcaligenes*, *Moraxella spp.* y *Pantoea spp.* 4.

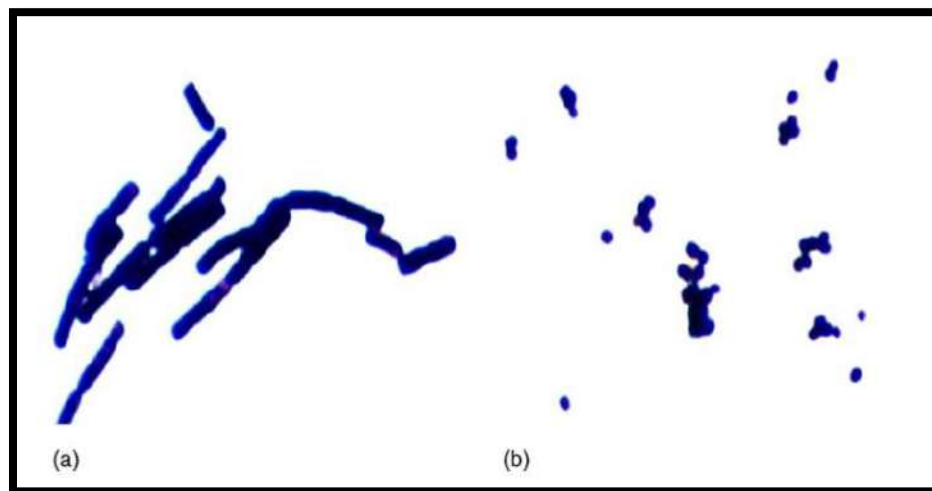


Figura 2. Bacilos y cocobacilos en medios con  $\text{Cr}^{6+}$   
a) bacilos b) cocobacilos (Dönmez y Koc berber, 2005).

En el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes y cromo hexavalente se han empleado cianobacterias, aisladas de éstos efluentes de entre las cuales destaca la cepa termófila cianobacteriana *Phormidium sp.* Dicha cepa fue sometida a altas concentraciones de 10.5 y 75.8 mgL<sup>-1</sup> con dos diferentes colorantes y con concentraciones de 5-10 mgL<sup>-1</sup> de Cr<sup>6+</sup> a una temperatura de 40 °C y un pH de 8.5, en éstas condiciones se mostraron eficiencias de acumulación de los colorantes de 35.9 y 31.8 respectivamente, mientras que la bioacumulación del Cr<sup>6+</sup> y los rendimientos de adsorción fueron de 28.5 y 19.4% respectivamente. Se reconoció que los colorantes y el Cr<sup>6+</sup> pueden ser atrapados sobre los sitios de unión presentes en las superficies filamentosas de *Phormidium sp* por captación pasiva o bioadsorción y posteriormente pasar a través de la membrana plasmática a la célula por el transporte activo.

También se observó que la biomasa de cianobacterias no utiliza los colorantes como fuente de carbono y si el Cr<sup>6+</sup>, el cual al ser captado es bioacumulado por la cepa estudiada (Sadettin y Dönmez, 2007).

Existen también otras bacterias que han sido estudiadas para el tratamiento simultáneo con dos metales, ejemplo de ello es la cepa bacteriana *Shewanella loihica* PV-4, la cual se sometió a concentraciones de 50 y 52 mgL<sup>-1</sup> de V<sup>5+</sup> y Cr<sup>6+</sup> respectivamente, durante 27 días, los resultados revelaron eficiencias de reducción para ambos metales de 71.3% para el vanadio y de 91.2% para el cromo. Los mecanismos de reducción se reconocieron por una serie de reacciones enzimáticas llevadas a cabo en la membrana, citoplasma y en la parte externa de la célula, ya que en las fracciones solubles de éstos se identificaron una mayor concentración de proteínas. También se sugiere que la capacidad de reducción de *S. loihica* PV-4 tiene lugar tanto dentro como fuera de la célula (Wang *et al.*, 2016).

### **3.3.3 Métodos Físicos**

Como se mencionó anteriormente existen diversos métodos físicos para el tratamiento de aguas residuales, uno de los más destacados es la filtración, este es

una de las técnicas de separación más antiguas. Es un método físico-mecánico para la separación de mezclas de sustancias compuestas de diferentes fases. Existe una gran variedad de filtros hechos con diferentes materiales los cuales pueden ser orgánicos o inorgánicos (Toriz *et al.*, 2006).

Los procesos de filtración tienen la ventaja de no requerir de la adición de productos químicos agresivos, se pueden realizar a temperatura ambiente, forman una barrera absoluta para el flujo de contaminantes y son especialmente eficientes; estas características los vuelven económicos y ambientalmente atractivos (Calvo *et al.*, 2009).

Para que un filtro sea considerada eficiente, existen una serie de requisitos con los que debe cumplir como, alta permeabilidad y selectividad, resistencia mecánica adecuada, estabilidad química y térmica en las condiciones de trabajo, baja velocidad de obstrucción, un largo y fiable funcionamiento y una relación coste/producción mejor que otros procesos de separación (Burganos, 1999).

Es importante que antes de poner el efluente a tratar o en contacto con el material filtrante, se dé un tratamiento preliminar que elimine oxidantes fuertes, valores extremos de pH y especies que pudieran precipitarse al seno de la membrana y que la bloquearan, esto con el fin de evitar daños en la membrana (Calvo *et al.*, 2010).

### **3.3.3.1 Lechos Empacados**

Los lechos empacados consisten en un material o una serie de ellos colocados dentro de una columna con el fin de remover una o más sustancias en el tratamiento de aguas, es importante realizar pruebas previas del material antes de colocarlo en la columna por lo que se coloca una cantidad determinada de adsorbente en contacto con una solución que contiene la sustancia a remover, manteniéndola en suspensión mediante agitación el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Los procesos industriales generalmente se trabajan bajo condiciones continuas, por lo

tanto, este tipo de estudios proporciona la aplicación más práctica en el tratamiento de aguas residuales (Valencia y Castellar, 2013).

### **3.3.3.2 Mecanismo de adsorción en un lecho empacado**

Los estudios de adsorción en una columna de lecho fijo, a diferencia de los experimentos por lotes, no funcionan bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente ingresa a la columna una disolución de alimentación, donde se establece un proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil que contiene el componente a eliminar denominado absorbible y la fase sólida del lecho adsorbente llamada adsorbente (Serrano, 2004, García, 2001). Así el fluido de salida no contiene al absorbible, pero mientras el tiempo de contacto aumenta se va disminuyendo la capacidad de adsorción en la zona inferior del lecho sólido, por lo que el absorbible se liga al adsorbente en zonas cada vez más altas, a esto se le denomina zona de transferencia de masa abreviado MTZ (Mass Transfer zone) por sus siglas en inglés, una vez que la MTZ alcanza la zonas más alta en la columna del lecho se produce la saturación del lecho, es decir que la concentración de la sustancia absorbida en la entrada del lecho es igual a la concentración de salida (Devinny y Ramesh, 2005).

En la figura 3 se muestra el esquema de una columna empacada con un material adsorbente en contacto con un líquido que contiene un soluto (absorbible) de concentración  $C_0$ . Inicialmente la parte inferior del adsorbente remueve rápidamente el soluto, así que el fluido que sale de la columna está prácticamente libre de absorbible. Como el volumen de líquido que atraviesa la columna aumenta, la MTZ comienza a desplazarse y la concentración del absorbible a la salida aumenta con el tiempo. Se denomina punto de ruptura ( $q_b$ ) al valor máximo en la concentración del absorbible que se puede permitir a la salida de la columna, y al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica se le llama tiempo de ruptura ( $t_b$ ) para cada una de las condiciones de operación de la columna. La curva que resulta de graficar la relación  $C/C_0$  en función del tiempo se conoce como curva

de ruptura. En este estudio el criterio de tiempo de ruptura se adopta como el lapso que transcurre cuando la concentración del absorbible llegue al 10% de la concentración inicial. Cuando la zona de transferencia de masa sale de la columna, el lecho está completamente saturado y la concentración a la salida es la misma de la entrada (Taty-Costodes *et al.*, 2005).

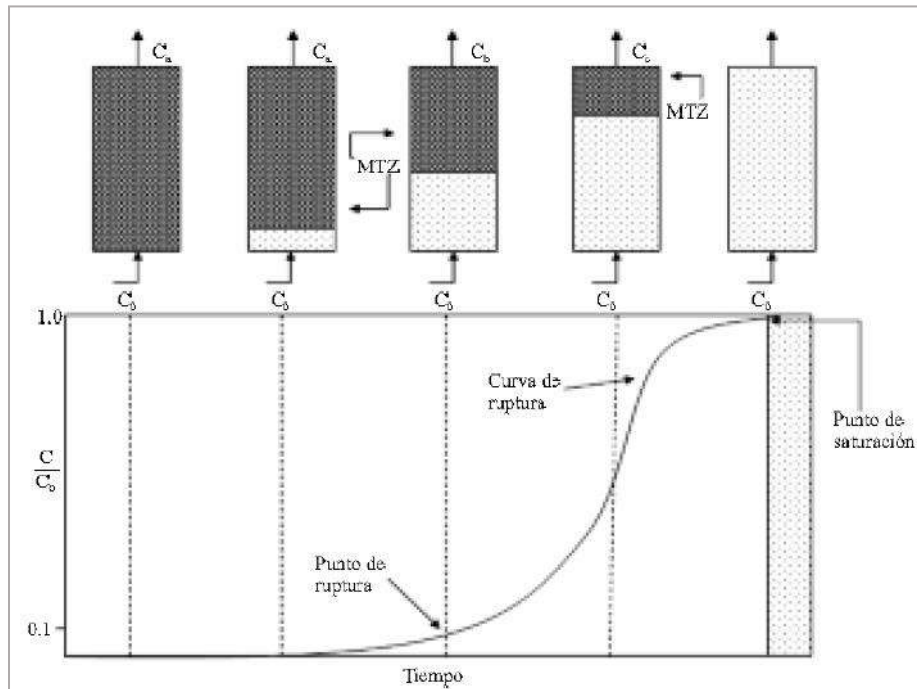


Figura 3. Curva de ruptura típica del carbón activado.

Se muestra movimiento de la zona de transferencia de masa. Tomado y adaptado de la referencia (Taty-Costodes *et al.*, 2005, Valencia y Castellar, 2013).

El criterio más importante en el diseño de una columna de adsorción es la predicción de la curva de ruptura o la forma del frente de onda de adsorción, lo cual determina la longitud del lecho, la vida útil y su tiempo de regeneración (Valencia y Castellar, 2013).

### 3.3.3.3 Materiales Inorgánicos en la remoción de cromo

Las zeolitas son aluminosilicatos, de manera sencilla se describen como una red tridimensional que consiste en unidades tetraédricas de sílice y alúmina unidas a un átomo de oxígeno compartido. El reemplazo isomorfo de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  resulta

en una carga negativa global que es compensada con diversos cationes, otorgando a este material propiedades adicionales a las estructurales (Wang y Peng, 2010).

Las zeolitas han sido empleadas en la remoción de Ca, así como de metales como Fe, Mn y As (Carreño, 2015). En lo que concierne al tratamiento de aguas contaminadas con Cr se han llevado a cabo diversos estudios sobre su utilización para la adsorción y reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  en distintos ambientes acuosos (Asgari *et al.*, 2013). En el transcurso del tiempo se han realizado modificaciones a las zeolitas para potenciar su eficiencia en la remoción de Cr, tal es el caso del dopaje de la zeolita con  $\text{Fe}^{3+}$  donde se demostró que la adsorción de  $\text{Cr}^{3+}$  aumenta, así como la concentración de equilibrio de  $\text{Cr}^{6+}$ , siendo así esta una alternativa que puede ser aplicada para la remoción de  $\text{Cr}^{6+}$  de aguas residuales, además de que sobresale por ser un material de bajo costo (Guocheng *et al.* 2014).

Las arcillas al igual que las zeolitas son aluminosilicatos porosos, pero se diferencian en su estructura cristalina, ya que las arcillas presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones, oxígeno e hidroxilos, en la que los grupos tetraédricos se unen, compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita, que constituyen la unidad fundamental (Calleja, 2009). Las arcillas naturales y modificadas son usadas para la adsorción de metales pesados, como Cd, Pb, Ni y Zn en medios acuoso. La capacidad de adsorción varía dependiendo del metal y de la arcilla usada y del tipo de modificación de esta (Rodríguez-Franco, 2009). En la Tabla 2 se muestra en resumen los materiales usados para la remoción de Cr.

| <b>Tabla 2. Sistemas y materiales en la remoción de Cr</b>  |  |                                       |
|---|--|---------------------------------------|
| <b>Material</b>   | <b>Remoción de Cr</b>  | <b>Referencia</b>                     |
| Zeolita modificada con 0.3 % de $\text{Fe}^{2+}$ en columna | Remoción de 0.3 mg/g en $100 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Cr}^{6+}$ | Guocheng, <i>et al.</i> , 2014        |
| Arcillas  | Remoción de 1.3 a 8 mg/g de $\text{Cr}^{6+}$                       | Rosales-Landeros <i>et al.</i> , 2013 |
| Silicas   | Remoción de 1.5 a 5.5 mg/g de $\text{Cr}^6$                        |                                       |
| Cerámica  | Remoción de Cr total de $260 \text{ Kgcm}^{-2}$                    | Bhattacharya <i>et al.</i> , 2016     |

#### **3.3.3.4 Materiales orgánicos en la remoción de Cr**

Diversos estudios han demostrado que la utilización de materiales biológicos como medios de biosorción, son una alternativa eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados. Dentro de los biosorbentes usados se encuentran: hongos, bacterias y algas con los cuales se ha conseguido remover metales como uranio, cadmio, cobre, zinc, níquel, cobalto, hierro, plomo y cromo (Higuera *et al.*, 2009).

Uno de los materiales orgánicos más usados para la remoción de metales es el carbón activado, este se define como un es un material renovable que se obtiene a partir de materias primas vegetales, se encuentra como un sólido poroso versátil, relativamente estable, con alta área superficial y con una estructura de microporos que no constituyen marcadas barreras de difusión aún bajo condiciones granulares compactas (Carrott *et al.*, 2013). Las estructuras tipo grafeno del carbón activado poseen grupos funcionales, que en virtud del método de activación o del tratamiento químico (oxidativo o reductivo) aportan a este características fisicoquímicas excepcionales. En cuanto en remoción se Cr se ha reportado que este posee capacidades de adsorción entre 6 y 29 mg/g (Attia *et al.*, 2010; Dula *et al.*, 2014).

#### **3.3.3.5 *Eichhornia crassipes* en la remoción de Cr**

El lirio acuático es una planta flotante, la especie más conocida y estudiada por su gran importancia ecológica es *Eichhornia crassipes*, es nativa de la Amazonía y se encuentra mayormente distribuida en humedales brasileños donde se propaga como planta invasora (Lorenzi 2008). *E. crassipes* forma hábitats para animales acuáticos como peces jóvenes, peces pequeños e insectos, y sirve como alimento para el manatí, una especie amazónica. Además, esta planta ha mostrado acumular valores altos de N y P orgánico (German *et al.*, 2000). Otra característica importante de la *E. crassipes* es que puede remover metales pesados, nutrientes y sedimentos del agua (Pott y Pott 2000).



En la remoción de metales pesados, tratando específicamente el Cr investigaciones han demostrado que *E. crassipes* es un material eficiente en el tratamiento de aguas que contengan a dicho metal, teniendo eficiencias de remoción por encima del 99% tratándose soluciones sintéticas de Cr total a concentraciones de 50 mgL<sup>-1</sup> y a pH de 4 y 6, para dicho estudio la planta fue tratada previamente mediante un secado y calcinada, *E. crassipes* fue usada seca y calcinada a 300 °C con lo cual se observó que no hubo diferencias significativas en cuanto a la remoción de Cr, sin embargo se demostró que al ser calcinada también es capaz de remover otros elementos como el As (González-Salmón, 2018).

#### **4. HIPÓTESIS**

La aplicación de un sistema aerobio de lodos activados fijo acoplado a una membrana para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de la curtiduría, permitirá la remoción de la materia orgánica y la disminución de Cr total.

## 5. OBJETIVO GENERAL

Diseñar un sistema aerobio fijo de lodos activados acoplado a una membrana, para la remoción de la materia orgánica y la disminución de Cr total de las aguas residuales provenientes de la industria de la curtiduría.

### 5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desarrollar el proceso biológico aerobio fijo de lodos activados, empleando un soporte de polietileno de alta densidad (PEAD) para el crecimiento y estabilización de los microorganismos presentes en el inóculo.
2. Adaptar los microorganismos presentes en el lodo al agua residual de curtiduría y establecer la relación óptima entre ésta y el agua residual doméstica, a la cual son resistentes, para promover la disminución de la materia orgánica presente
3. Probar seis diferentes materiales: arcilla, dos tipos de zeolita, carbón activado y lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) seca y calcinada, para elegir el más eficiente en la remoción de Cr total y desarrollar un filtro de lecho empacado.

## 6. METODOLOGÍA

### 6.1 Desarrollo del proceso biológico aerobio fijo (PBAF)

#### 6.1.1 Desarrollo del medio de soporte de PEAD

Para el desarrollo del proceso biológico aerobio fijo se usó un medio de soporte con el fin de verificar si los microorganismos presentes en el lodo son capaces de adherirse y formar una biopelícula en el material propuesto.

El material que se empleó como medio de soporte fue polietileno de alta densidad (PEAD), el soporte se elaboró de una pieza rectangular con medidas de 16 cm de alto por 16 cm de ancho y 34 cm de largo, dicha pieza contiene divisiones con piezas de 16x16 cm y con perforaciones de 0.5 cm distribuidas sistemáticamente en toda la superficie, además cada pieza fue lijada para aumentar la porosidad y adherencia de los lodos, como se muestra en la Figura 4. El área de contacto superficial considerando la parte interna y externa del medio de soporte se muestra en la Tabla 3.

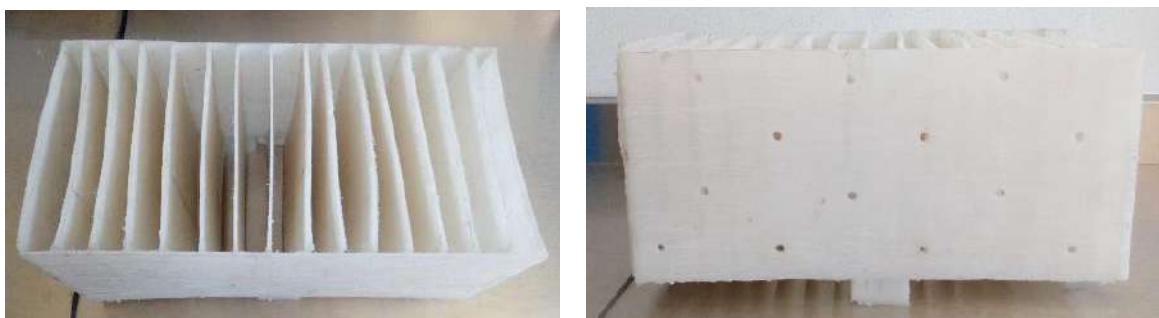


Figura 4. Medio de Soporte de material PEAD

| Tabla 3. Superficies de contacto del medio de soporte |                  |   |   |
|---|------------------|---|---|
| No. Piezas  | Dimensiones (cm) | Superficie de contacto (cm <sup>2</sup> ) (interior y exterior) | Superficie total de contacto (cm <sup>2</sup> ) |
| 2   | 34x16            | 1088  | 2176  |
| 16  | 16x16            | 512   | 8192  |
|   |                  | Total   | <b>10308</b>                                    |

A la superficie obtenida se le resta el área perforada la cual fue de 184.569 cm<sup>2</sup>, así se obtuvo el área de contacto superficial real, por lo tanto:

$$\text{Área de contacto superficial} = 10368 \text{ cm}^2 - 184.569 \text{ cm}^2 = \mathbf{10183.431 \text{ cm}^2}$$

Por lo tanto, la superficie de contacto equivale a 1.02 m<sup>2</sup> aproximadamente

#### 6.1.1.1 Determinación de biomasa adherida

Es importante determinar la cantidad de lodo adherido al medio de soporte, para ello se calculó la superficie específica mediante la siguiente ecuación:

$$Se = \frac{Ac}{V} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde,

Se, superficie específica

Ac, área de contacto (1.018 m<sup>2</sup>)

V, volumen útil del reactor (0.016 m<sup>3</sup>)

#### 6.1.1.2 Determinación de Sólidos Volátiles en el lodo

La cantidad de lodo adherido al medio de soporte se determinó mediante los sólidos totales volátiles inmovilizados (STVi), ya que estos indican indirectamente la cantidad de microorganismos presentes en el lodo (Metcalf y Eddy, 2003). Se tomó muestra por triplicado del lodo adherido al soporte dos en la parte externa y una en la parte interna, para ello se midió el área de 1 cm<sup>2</sup> y se raspó el lodo, posteriormente se siguió el Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos (2007) que indica el siguiente procedimiento:

- Se pusieron a peso constante tres capsulas.
- Se colocó el lodo tomado de 1 cm<sup>2</sup> del soporte y se puso a secar en la una mufla por 5 h a 105 °C ±5 °C, una vez se enfrió la capsula se registró su peso.

- Por ultimo las capsulas de colocaron en la mufla por 5 h a 550 °C ±5 °C y una vez frías de registro nuevamente el peso.

Para determinar la cantidad de ST y STVi se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$STT = \frac{W_2 - W_1}{m} \quad \text{Ec. 2}$$

Dónde:

$W_2$  = Peso capsula más lodo seco a 105 °C

$W_1$  = Peso capsula vacía

$m$  = peso lodo húmedo

$$STV = \frac{W_3 - W_2}{m} \quad \text{Ec. 3}$$

Dónde:

$W_2$  = Peso capsula más lodo calcinado a 550 °C

$W_1$  = Peso capsula vacía

$m$  = peso lodo

### 6.1.1.3 Observación del lodo al microscopio

Es importante demostrar a nivel microscópico la estructura de la biopelícula, por lo que se tomaron cuatro muestras, dos de los extremos y una de la parte central del medio de soporte, la cuarta muestra fue tomada del lodo en suspensión contenido en el reactor para tener comparación de las muestras y se observaron en un microscopio óptico marca Leica DMS 1000.

### 6.1.2 Crecimiento y adaptación *In Vitro* de los lodos

Para el desarrollo del PBAF, se usó un reactor rectangular a nivel laboratorio con capacidad de 16 L, el oxígeno disuelto (OD) se suministró mediante una bomba de aireación con dos mangueras de 90 cm de largo, conectadas respectivamente a dos difusores con medidas de 75 cm de largo los cuales se colocaron en el fondo del reactor a manera de que cubriera la mayor superficie, para suministrar de

manera homogénea el O<sub>2</sub> mediante una burbuja fina que tiene la función de aumentar el área de contacto y por último se colocó el medio de soporte previamente elaborado.

Se tomaron aproximadamente 3 L de lodos de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PATAR) de Nanotecnología del edificio Multidisciplinario del Campus Aeropuerto perteneciente a la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) y se alimentaron diariamente durante dos meses con agua residual de origen sanitario tomada de PATAR del edificio de laboratorios del Campus Aeropuerto de la UAQ para promover el crecimiento de los microorganismos presentes en los lodos.

#### 6.1.2.1 Evaluación del PBAF del tratamiento de aguas residuales domésticas

El crecimiento de los microorganismos presentes en el agua residual doméstica se vio reflejado por la formación de biopelícula en el medio de soporte (Metcalf y Eddy, 2003). Una vez que se observó que el medio de soporte se encontraba totalmente cubierto por el lodo, se evaluó el sistema para determinar su eficiencia por lo que se tomó muestra del agua de alimentación (afluente) antes de introducirlo al reactor posteriormente se tomaron muestras por triplicado una hora después de iniciado el tratamiento, a las 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 24 h del agua de salida (efluente), para medir el pH de todas las muestras se usó un potenciómetro de la marca HANNA modelo HI98107 y los análisis de color, turbidez y DQO se realizaron con un colorímetro de la marca HACH modelo DR/890 los métodos de análisis se describen en la Tabla 4.

| Variables | Unidades          | Método de análisis | Afluente | Efluente |
|-----------|-------------------|--------------------|----------|----------|
| DQO       | mgL <sup>-1</sup> | Colorimétrico      | X        | X        |
| Turbidez  | UNT               | Colorimétrico      | X        | X        |
| Color     | Pt-Co             | Colorimétrico      | X        | X        |
| pH        | ---               | Potenciométrico    | X        | X        |

## 6.2 Exposición y adaptación de los microorganismos al agua residual de curtiduría

### 6.2.1 Pretratamiento de Sedimentación

Previo a introducir el agua residual de curtiduría al PBAF, esta se sometió a un pretratamiento de sedimentación durante 24 h, posteriormente se tomaron muestras por triplicado del agua residual de curtiduría sedimentada y sin sedimentar y en ambas se analizó pH, color, turbidez, CE (Conductividad eléctrica), STD (sólidos totales disueltos) para el análisis de estos dos últimos parámetros se usó un medidor de EC/TDS °C/°F de la marca HANNA modelo HI98312. En la medición de Cr total, se usó un colorímetro marca HACH modelo DR/890 siguiendo el método 8024 del manual, para lo cual fue necesario hacer una curva de calibración que consistió en 6 puntos, las diluciones se prepararon a partir de una solución estándar de  $50 \text{ mgL}^{-1}$  de Cr trivalente, estas fueron de: 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5 y  $0.6 \text{ mgL}^{-1}$ . Para ello el análisis de ambas muestras fue necesario realizar una digestión ácida con  $\text{HNO}_3$ , debido al alto contenido de materia orgánica esto se llevó a cabo siguiendo el método indicado en el manual del colorímetro. Finalmente, para determinar si hubo remoción del metal producto de la sedimentación se empleó la ecuación 4.

$$\%R = \left( \frac{[Cr]_{t_0} - [Cr]_t}{[Cr]_{t_0}} \right) (100) \quad \text{Ec. 4}$$

Donde,

%R = Porcentaje de remoción de Cr

$[Cr]_{t_0}$  = Concentración de Cr inicial

$[Cr]_t$  = Concentración de Cr final después del tratamiento PBAF

### 6.2.2 Caracterización del agua residual de la curtiduría

El agua residual de curtiduría anteriormente sedimentada fue caracterizada por un laboratorio certificado, los análisis se hicieron por los métodos establecido por las normas oficiales mexicanas, estos se muestran en la Tabla 5. Adicional a esto



se empleó un colorímetro para determinar el color y turbidez, pH y conductividad eléctrica (CE) se midieron con un potenciómetro y conductímetro respectivamente ambos de la marca HANNA.

| <b>Parámetro</b>                                  | <b>Método</b>          |
|---|------------------------|
| Cr Total  | NMX-AA-051-SCFI-2016   |
| Cr <sup>6+</sup>                                  | NMX-AA-044-SCFI-2014   |
| Hg  | NMX-AA-051-SCFI-2016   |
| Fe  | NMX-AA-051-SCFI-2016   |
| Zn  | NMX-AA-051-SCFI-2016   |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> ) | NMX-AA-028-SCFI-2001   |
| Demanda Química de Oxígeno (DQO)                  | NMX-AA-030/2-SCFI-2011 |
| Grasas y Aceites                                  | NMX-AA-005-SCFI-2013   |
| Sólidos Sedimentables (SS)                        | NMX-AA-004-SCFI-2013   |
| Sólidos Suspendidos Totales (SST)                 | NMX-AA-034-SCFI-2015   |
| Nitrógeno Total (NT)                              | NMX-AA-026-SCFI-2010   |
| Sulfuros  | SM 4500E 1992          |
| Cloruros  | NMX-AA-073-SCFI-2001   |
| Oxígeno Disuelto (OD)                             | NMX-AA-012-SCFI-2001   |
| pH  | NMX-AA-008-SCFI-2011   |
| Conductividad                                     | NMX-AA-093-SCFI-2000   |
| Turbidez  | NMX-AA-038-SCFI-2001   |
| Color   | NMX-AA-045-SCFI-2001   |

Para evaluar la biodegradabilidad del agua de curtiduría, se empleó la Ec. 5

$$Biodegradabilidad = \frac{DBO_5}{DQO} \quad Ec. 5$$

Donde,

DBO<sub>5</sub> = Demanda Bioquímica de Oxígeno a los cinco días

DQO = Demanda Química de Oxígeno

El valor obtenido fue comparado con los valores de la Tabla 6 establecida por Chong, *et al.*, (2010) para determinar el grado de biodegradabilidad.

| <b>DBO<sub>5</sub>/DQO</b> | <b>Carácter</b>    |
|----------------------------|--------------------|
| > 0.8                      | Muy biodegradable  |
| 0.7 – 0.8                  | Biodegradable      |
| 0.3 – 0.7                  | Poco biodegradable |
| < 0.3                      | No biodegradable   |

### **6.2.3 Desarrollo de la relación óptima agua residual de curtiduría-agua residual doméstica**

Los microorganismos presentes en el lodo fueron expuestos al agua residual de curtiduría (ARC) previamente analizada, de la cual se tomaron volúmenes controlados y se mezcló con un volumen conocido del agua residual doméstica (ARD), la mezcla se realizó en un bidón de 20 L previamente graduado, el volumen de la mezcla se estableció en 12 L, después se introdujo dentro del reactor biológico. Para ello fue importante mantener un control en la relación por lo que se fue incrementando gradualmente el porcentaje del ARC para ello los volúmenes de este se fueron incrementado de a poco. Los porcentajes en la relación y los volúmenes usados se muestran en la Tabla 7, para cada relación se dio un tiempo de siete días, después la alimentación se realizó diariamente por 6 días. Esto con el objeto de promover la adaptación y resistencia de los microorganismos a los compuestos contenidos en el agua de curtiduría, además de generar el crecimiento de nuevos los microorganismos provenientes de los efluentes del agua de curtiduría.

| <b>Relación</b> | <b>Agua residual de curtiduría</b> | <b>Volumen (L)</b> | <b>Agua residual doméstica</b> | <b>Volumen (L)</b> |
|-----------------|------------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| 1               | 20 %                               | 2.4                | 80 %                           | 9.6                |
| 2               | 23 %                               | 2.8                | 77 %                           | 9.2                |
| 3               | 30 %                               | 3.6                | 70 %                           | 8.4                |
| 4               | 40 %                               | 4.8                | 60 %                           | 7.2                |
| 5               | 50 %                               | 6                  | 50 %                           | 6                  |

Tanto el ARD como el ARC fueron analizadas antes de ser mezcladas, al igual que la mezcla y el agua tratada después de 24 h. Para los análisis se tomaron muestras por triplicado tanto del afluente como del efluente y en ambos se analizó pH, color, turbidez y DQO, mediante colorimetría esto con la finalidad de evaluar la degradación de la materia orgánica y el progreso de adaptación de los microorganismos contenidos en el lodo a la composición de la mezcla ARC-ARD.

#### **6.2.4 Evaluación del PBAF en el tratamiento de aguas residuales de la mezcla ARC-ARD**

Una vez evaluadas cada una de las relaciones empleadas, se eligió la que mostró tener mayor remoción de la DQO, por lo que una vez encontrada la relación óptima esta se mantuvo durante cuatro semanas, con la finalidad de estabilizar el sistema, una vez estable el sistema se evaluó la remoción de la DQO y Cr, para verificar la remoción de la DQO en 24 h, se tomaron muestras cada dos horas hasta llegar a las 12 h y posteriormente a las 24 h, en el caso de la cinética para Cr las muestras fueron tomadas cada 4 h hasta las 12 h y finalmente a las 24 h del tratamiento biológico.

La concentración de Cr total contenido en la mezcla y en el agua tratada se analizó con el colorímetro siguiendo el método anteriormente mencionado, se realizaron digestiones ácidas a todas las muestras debido al alto contenido de materia orgánica. Posteriormente, para determinar la eficiencia en el porcentaje de remoción del Cr por el PBAF se empleó la ecuación 5 mencionada en la sección 6.2.1. Los SVTi se analizaron nuevamente para determinar si estos se vieron afectados durante la adaptación al agua de curtiduría, para ello se tomaron tres muestras de 5 g cada una de diferentes zonas del medio de soporte. Finalmente se evaluó la concentración de Cr total en el lodo, dicho análisis se llevó a cabo por la Unidad de Servicios Químicos Analíticos de UAQ.

## 6.3 Integración del filtro de lecho empacado para la remoción de cromo

### 6.3.1 Evaluación de remoción de Cr de los materiales propuestos

Una vez que el reactor biológico se estabilizó, para la elaboración del lecho empacado se trabajó con seis materiales: dos tipos diferentes de zeolita, las cuales se denominaron zeolita A (ZA) y zeolita B (ZB), arcilla (Arc), carbón activado (CA) y lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) seca (ECS) y calcinada (ECC). El tratamiento del lirio se describe a continuación en la Figura 5 (González-Salmón, 2018).

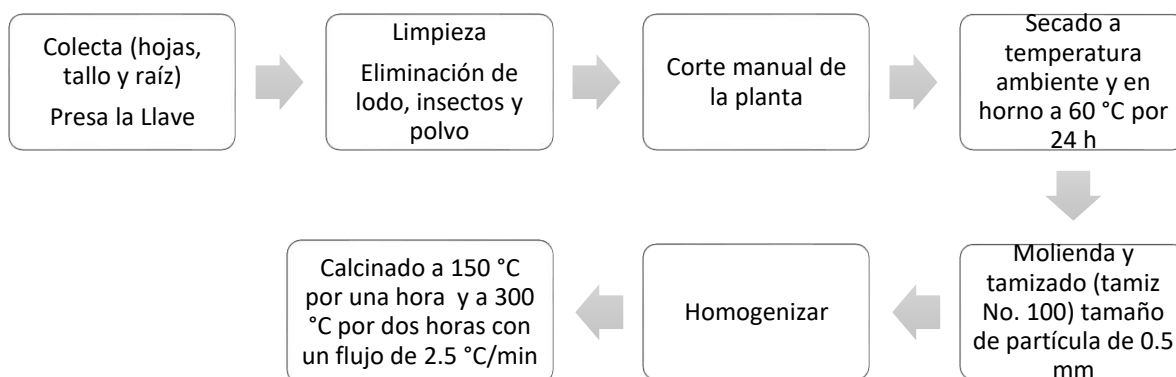


Figura 5. Esquema del tratamiento de *Eichhornia crassipes*

Antes de realizar la elaboración de los lechos se probaron los seis materiales anteriormente mencionados mediante batch con el agua de curtiduría sin tratamiento biológico. El procedimiento de evaluación consistió en lo siguiente:

- Se pesaron 0.15 g de cada material y se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 125 mL.
- Se adicionaron 30 mL al matraz de la muestra de agua de curtiduría para poner en contacto con el material.
- Las muestras se agitaron a 100 rpm durante una hora.
- Las muestras se filtraron usando un papel filtro No. 42 y se analizó la concentración de Cr final mediante un método colorimétrico.

El agua residual de curtiduría con la que se realizaron las pruebas a los materiales fue analizada por triplicado antes de poner en contacto con los seis materiales (ZA, ZB, Arc, CA, ECS, ECC), estos fueron evaluados por triplicado, por lo que al final se obtuvo un total de 18 muestras, posteriormente en el filtrado obtenido de cada muestra se analizó pH, CE, STD, DQO, color, turbidez y Cr total una vez obtenidos los datos de este último análisis se aplicó la prueba de comparación medias de Tukey usando el programa estadístico Minitab 17, con ello se seleccionó el material que tuvo un mayor % de remoción de Cr total para desarrollar el lecho empacado y realizar el diseño experimental.

### 6.3.2 Determinación de la capacidad de adsorción de los materiales

Adicional al análisis de Cr total se determinó la capacidad de adsorción ( $Q_e$ ) del metal en los seis diferentes materiales (ZA, ZB, Arc, CA, ECS, ECC). Para ello se usó la ecuación 6 establecida por (Sun *et al.*, 2014). El volumen empleado fue de 30 mL y el peso de la muestra de 0.15 g para todos los materiales.

$$Q_e = \left( \frac{[Cr]_{inicial} - [Cr]_{final}}{Peso\ muestra} \right) Volumen\ tratado \quad Ec. 6$$

### 6.4 Diseño Experimental

Una vez evaluados los materiales propuestos se elaboró el lecho empacado con los dos materiales que mostraron una mejor eficiencia en la remoción de Cr total y se empleó un diseño factorial  $2^k$  para su análisis estadístico, el cual se realizó usando el programa de Minitab 17. Para la elaboración del lecho empacado se usó tubo de acrílico de 15 cm con un diámetro de 2 cm, el lecho empacado se elaboró como se muestra en la Figura 6, en los extremos del tubo se colocó fibra de vidrio para evitar la pérdida del material.

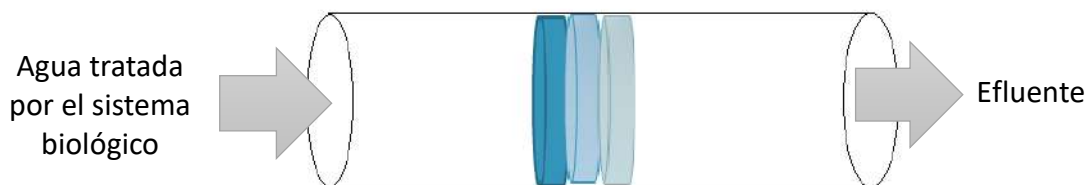


Figura 6. Lecho empacado

El agua tratada por el sistema biológico fue previamente analizada y se hizo pasar a través de los diferentes lechos empacados elaborados previamente. En la Tabla 8 se muestran los tratamientos realizados, en estos se varió el peso de los materiales, con la final de obtener diferentes alturas y la concentración de Cr total en el agua tratada por el sistema biológico. Cada tratamiento se realizó por triplicado, por lo que al final se obtuvieron 24 muestras a las cuales se les analizó pH, color, turbidez, CE, STD, DQO y Cr total, antes y después de pasar por el lecho. Una vez obtenidos los datos se procedió a realizar el análisis estadístico, con el fin de evaluar las características finales del agua después de cada tratamiento.

| Tabla 8. Tratamientos de lechos empacados |          |          |             |                           |                        |
|---|----------|----------|-------------|---------------------------|------------------------|
| Tratamiento                               | Material | Peso (g) | Altura (cm) | Concentración de Cr total | % Remoción de Cr total |
| 1   | X        | 0.5      | 1           | -                         | X <sub>1</sub>         |
| 2   | X        | 0.5      | 1           | +                         | X <sub>2</sub>         |
| 3   | X        | 1        | 1.8         | -                         | X <sub>3</sub>         |
| 4   | X        | 1        | 1.8         | +                         | X <sub>4</sub>         |
| 5   | Y        | 0.5      | 0.7         | -                         | Y <sub>1</sub>         |
| 6   | Y        | 0.5      | 0.7         | +                         | Y <sub>2</sub>         |
| 7   | Y        | 1        | 1.5         | -                         | Y <sub>3</sub>         |
| 8   | Y        | 1        | 1.5         | +                         | Y <sub>4</sub>         |

El agua tratada usada para realizar los diferentes tratamientos se dividió en dos partes, la primera consistió en el agua tratada por el sistema biológica sin ninguna

modificación, para la segunda se tomó el agua tratada y se incrementó la concentración de Cr total usando agua residual real proveniente de las tinas de curtido, esto con el fin de modificar en la menor medida posible las características reales del agua residual de curtiduría, dicha agua fue previamente analizada y se determinó una concentración de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  de Cr total, a partir de esta se preparó 1 L de una solución de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  diluyendo con agua desionizada, posteriormente mediante la ecuación 7 se determinó el volumen que se adicionó al agua tratada para obtener una concentración final de aproximadamente  $13 \text{ mgL}^{-1}$ , se eligió dicha concentración ya que esta fue la que se determinó inicialmente en el agua residual de proceso de curtiduría, además para evaluar los sistemas con concentraciones de Cr más altas.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \text{Ec. 7}$$

Por lo anterior se determinó adicionar 140 mL de la solución  $100 \text{ mgL}^{-1}$  al agua tratada, por lo que se prepararon 4 L de la solución de  $13 \text{ mgL}^{-1}$ . Finalmente, al tener las dos muestras de agua tratada con diferentes concentraciones de Cr total se tomaron 500 mL de cada una y colocaron en un recipiente de PET en forma cónica el cual tenía pegado en la boquilla de salida el tubo de acrílico con el lecho de los diferentes materiales, como se muestra en la Figura 7, el agua se dejó filtrar por gravedad al redor de dos a seis horas, hasta obtener un volumen aproximado de 20 mL por cada tratamiento.

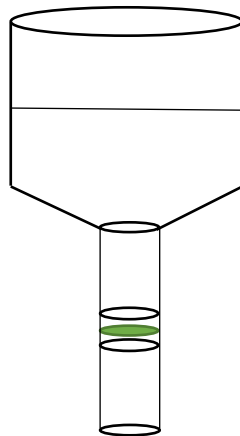


Figura 7. Esquema de filtración por lecho empacado

Finalmente, una vez que se obtuvo la muestra de agua tratada por cada uno de los diferentes lechos empacados se realizaron análisis por triplicado de pH, color, turbidez, CE, STD, DQO y la concentración final de Cr total, posteriormente mediante la ecuación 4 descrita con anterioridad, se determinó los porcentajes de remoción del metal y se usó el programa Minitab 17 para hacer los análisis estadístico de comparación de medias, mediante los datos obtenidos se eligió aquella que mostró una mejor eficiencia, no solo en la remoción de Cr sino también en los parámetros anteriormente mencionados.



## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1 Evaluación del Proceso Biológico Aerobio Fijo (PBAF)

#### 7.1.1 Desarrollo y evaluación de la biopelícula en el medio de soporte PEAD

Una vez transcurridos los dos meses de alimentación con agua residual doméstica (ARD) del reactor biológico se observó que el soporte de PEAD ya se encontraba completamente cubierto por lodo como se muestra en la Figura 8 donde es de destacar que la formación de la biopelícula es de un espesor grueso, lo cual es una buena característica para el tratamiento de las aguas residuales, además por ser un material de carácter inerte no se observó interferencia alguna en el tratamiento biológico.



Figura 8. Adherencia del lodo al medio de soporte Polietileno de alta densidad (PEAD)

En la evaluación de la superficie específica de contacto ( $Se$ ) se obtuvo un valor de **63.646 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>** la cual se considera eficiente, ya que de acuerdo con lo que describe Tchobanoglous *et al.*, en 2003 y Díaz-Rodríguez *et al.*, en 2016, los medios de soporte deben tener una  $Se$  entre 30 y 900 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

En cuanto a la determinación de  $STVi$  se obtuvo un promedio de las tres muestras de 23.81 mg/cm<sup>2</sup>  $\pm$ 0.02 lo que equivale aproximadamente a **2.38 g/m<sup>2</sup>**.

Comparando con materiales como el Polietileno tereftalato (PET) con 1.023 gramos de biomasa medida como STVi por metro cuadrado de material de soporte y con Polipropileno (PP) de 1.34 g STVi/m<sup>2</sup> (Romero y Lapo, 2014). Se puede afirmar que el Polietileno de alta densidad (PEAD) presenta una mayor formación de biomasa adherida, lo cual asegura un tratamiento eficiente, es decir que en la delgada capa de la biopelícula desarrollada en la superficie del medio de soporte se encuentran los microorganismos necesarios para para oxidar la materia orgánica presente en agua residual.

Sin embargo, es importante demostrar a nivel microscópico la estructura de la biopelícula, por lo que se tomaron cuatro muestras, dos de los extremos y una de la parte central del medio de soporte, la cuarta muestra fue tomada del lodo en suspensión contenido en el reactor y se observaron en un microscopio óptico, en las Figura 9 se muestra la comparación en la estructura de ambas muestras, donde se puede observar con más detalle que el la biopelícula de lodo contenido en el medio de soporte se observa más unida en comparación del lodo suspendido.

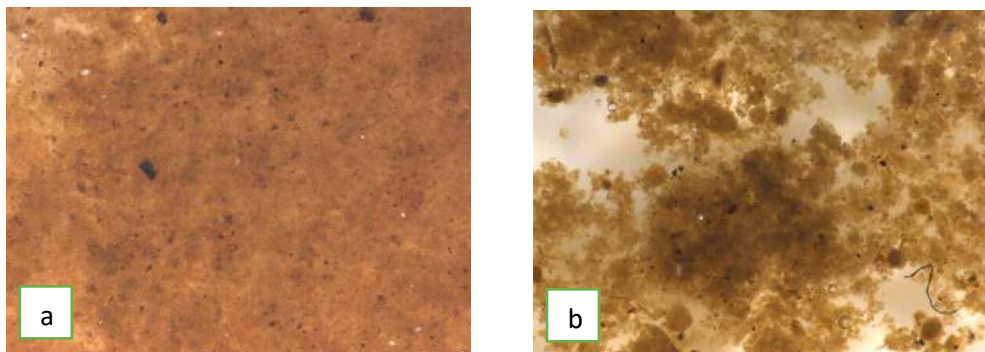


Figura 9. Vista al microscopio de lodo en suspensión y fijo al medio de soporte  
a) lodo contenido en el medio de soporte (PEAD) b) lodo en suspensión.

### 7.1.2 Evaluación del agua doméstica tratada por el sistema PBAF

Una vez que el sistema biológico se vio estable, al observar una notable clarificación en el agua tratada, como se muestra en la Figura 10 en las muestras tomadas de 0 a 24 h, estas fueron analizadas y posteriormente se evaluó la

eficiencia del sistema. Los resultados en cuanto a la remoción de la turbidez, color, DQO y pH del agua antes y durante el tratamiento de 24 h, se obtuvieron comparando los valores iniciales y finales de cada parámetro, estos se muestran en la Tabla 9; la turbidez en unidades nefelométrías de turbidez (UNT), color en unidades de Platino-Cobalto y DQO en  $\text{mgL}^{-1}$ .



Figura 10. Muestras de agua residual y residual tratada por el sistema biológico

| Tabla 9. Evaluación del agua tratada por el PBAF |                |            |               |            |                           |            |
|--|----------------|------------|---------------|------------|---------------------------|------------|
| Tiempo (h)                                       | Turbidez (UNT) | % Remoción | Color (Pt-Co) | % Remoción | DQO ( $\text{mgL}^{-1}$ ) | % Remoción |
| 0  | 258 ± 1.53     |            | 550 ± 0.00    |            | 447 ± 2.65                |            |
| 2  | 138 ± 1.53     | 46.5       | 547 ± 1.53    | 0.5        | 320 ± 4.00                | 28.4       |
| 4  | 120 ± 1.53     | 53.5       | 426 ± 1.53    | 22.5       | 260 ± 1.00                | 41.8       |
| 6  | 79 ± 1.53      | 69.4       | 416 ± 2.00    | 24.4       | 157 ± 1.00                | 64.9       |
| 8  | 48 ± 2.08      | 81.4       | 293 ± 1.73    | 46.7       | 156 ± 0.58                | 65.1       |
| 10   | 22 ± 1.53      | 91.5       | 134 ± 1.53    | 75.6       | 144 ± 2.08                | 67.8       |
| 12   | 16 ± 1.00      | 93.8       | 124 ± 1.53    | 77.5       | 124 ± 1.15                | 72.3       |
| 24   | 13 ± 0.58      | 95.0       | 119 ± 1.53    | 78.4       | 81 ± 0.58                 | 81.9       |

De acuerdo con la norma PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017 que establece como LMP una DQO de  $150 \text{ mgL}^{-1}$ , se observa que a las 10 h se está por debajo de este valor, además de que se tienen eficiencias significativas en la disminución del color y la turbidez; también se observó que el pH disminuyó de 8.5 a 6.6 en 24

h. Torres-Lozada *et al.*, 2011 estable que el tiempo estimado para un tratamiento de aguas residuales mediante un proceso convencional debe ser de 4 a 8 h y para un tratamiento por contacto como lo son los tratamientos de lodos activados fijos el tiempo oscila entre 2.5 y 13 h, comparando con este último se puede decir que el tratamiento propuesto en la presente investigación se encuentra dentro del rango de aceptabilidad. Sin embargo, en sistema de lodos activados usando como medio de soporte PET se han reportado eficiencias en la remoción de la DQO de 97.7 % en un tiempo de 2 a 6 h (Mendoza-Burguete, 2016), se podría decir que usar PET en vez PEAD es más eficiente, no obstante se debe considerar la estructura de los medios de soporte ya que al poseer una estructura cónica estos tienen la capacidad de almacenar el lodo dentro y no precisamente adheridos sobre la superficie, aumentando significativamente la biomasa presente.

## 7.2 Exposición y adaptación de los microorganismos al agua residual de curtiduría

### 7.2.1 Pretratamiento de Sedimentación

La comparación en las características del agua de curtiduría sedimentada y sin sedimentar se muestra en la Tabla 10, es de destacar la importancia de sedimentar el agua residual de curtiduría, ya que como se muestra en la Figura 11 con este sencillo pretratamiento se elimina parte de los sólidos como pelo, material de descarte entre otros y con ello disminuyen notablemente los valores de turbidez, color y DQO.

| Parámetro                     | Agua curtiduría sin sedimentar | Agua curtiduría sedimentada | % Remoción |
|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------|
| Turbidez (UNT)                | 315                            | 160                         | 49.21      |
| Color (Pt-Co)                 | 6367                           | 5733                        | 9.96       |
| DQO (mgL <sup>-1</sup> )      | 8270                           | 5810                        | 29.75      |
| Cr total (mgL <sup>-1</sup> ) | 86.76                          | 13.34                       | 84.62      |
| pH                            | 6.9                            | 7                           |            |

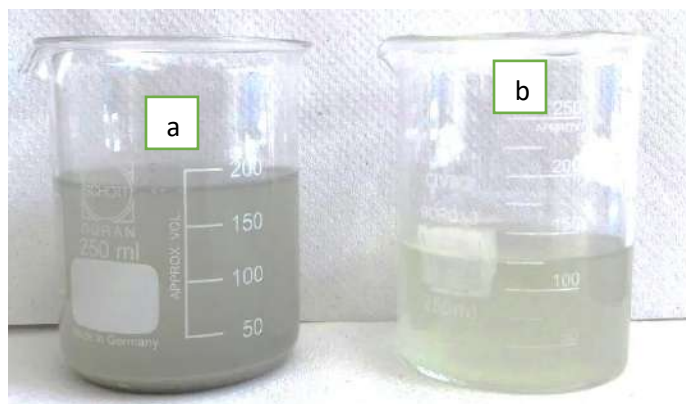


Figura 11. Comparación agua de curtiduría sedimentada y sin sedimentar

a) agua curtiduría sin sedimentar b) agua curtiduría sedimentada

En la Tabla 11 es importante resaltar que hay una notable disminución en la concentración del Cr total, esto puede explicarse a que el agua de curtiduría con la que se trabajó contenía una alta concentración de cloruros que se muestra en la Tabla 13, lo que favoreció la precipitación del metal, además se sabe que el  $\text{Cr}^{3+}$  posee la capacidad de formar diversos tipos de complejos, en el caso del  $\text{CrCl}_3$  forma numerosos compuestos aductos con éteres, nitrilos, aminas y fosfinas (Cotton y Wilkinson, 2008).

Para realizar los análisis de Cr Total se usó un colorímetro, para ello fue necesario realizar la curva de calibración la cual se muestra en la Figura 12, donde se graficaron seis puntos. Las concentraciones de las muestras se obtuvieron a partir de la ecuación de la recta mostrada en el gráfico.

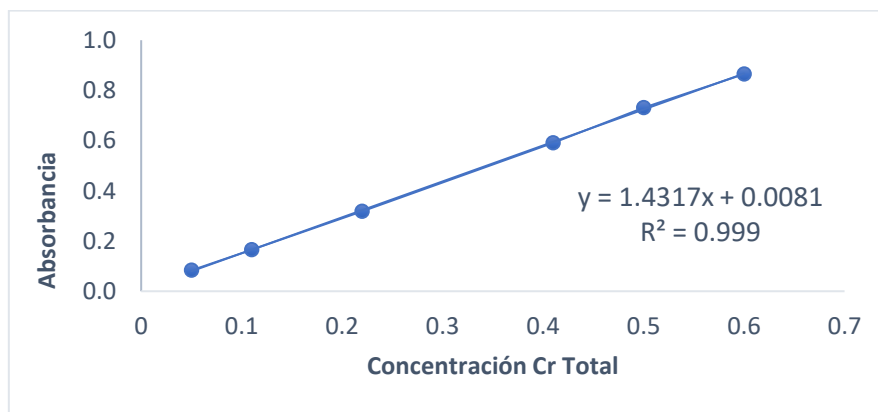


Figura 12. Curva de calibración Cr

## 7.2.2 Caracterización del agua residual de curtiduría

El agua residual problema que se utilizó proviene de una curtiduría ubicada en ciudad de León, Gto. Los análisis para su caracterización se realizaron en el Centro de Servicios Químicos, laboratorio certificado, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11, donde además se comparan los valores obtenidos con los Límites Máximos Permisibles (LMP) por las normas, por lo que se puede evidenciar la mayoría de los valores de los parámetros analizados sobrepasan por mucho los LMP en normas.

| <b>Tabla 11. Caracterización del agua residual de curtiduría</b> |                                     |                                |                               |
|--|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| <b>Parámetro</b>   | <b>Resultado (mgL<sup>-1</sup>)</b> | <b>Norma</b>                   | <b>LMP (mgL<sup>-1</sup>)</b> |
| Cr Total   | 12.869                              | PROY-NOM-001-<br>SEMARNAT-2017 | <b>1</b>                      |
| Hg   | < 0.002                             |                                | 0.01                          |
| Zn   | < 0.030                             |                                | 10                            |
| Cr <sup>6+</sup>   | < 0.100                             | NOM-002-<br>SEMARNAT-1996      | 0.5                           |
| Fe   | 0.329                               | ----                           | ----                          |
| Demanda Química de Oxígeno (DQO)                                 | 5536.9                              | PROY-NOM-001-<br>SEMARNAT-2017 | 150                           |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> )                | 2682                                | NOM-003-<br>SEMARNAT-1997      | 30                            |
| Grasas y Aceites   | 14.5                                |                                | 15                            |
| Sólidos Suspendidos Totales (SST)                                | 48                                  |                                | 30                            |
| Sólidos Sedimentables (SS)                                       | < 0.5                               | ----                           | ----                          |
| Sólidos Disueltos Totales (SDT)                                  | 12020                               | ----                           | ----                          |
| Nitrógeno Total (NT)   | 754                                 | PROY-NOM-001-<br>SEMARNAT-2017 | 25                            |
| Sulfuros   | 31.36                               |                                |                               |
| Cloruros   | 5612.1                              |                                |                               |
| Conductividad eléctrica (CE)                                     | 24060 µs                            | ----                           | ----                          |
| pH   | 6.9                                 | ----                           | ----                          |

De acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización del agua residual de curtiduría, y analizando los valores de DQO y DBO se ha obtenido un valor de la relación de **0.48**, el cual si comparamos con la Tabla 7 de Chong, *et al.*, (2010) se encuentra en el rango de poco biodegradable, es decir de manera más precisa la cantidad de materia orgánica e inorgánica presente se puede oxidar bioquímicamente, sin embargo se considera una agua de lenta degradación debido a las características que posee, como las altas concentraciones de Cr, cloruros y demás contaminantes, por lo que un tratamiento biológico no sería el más adecuado, no obstante es por ello destacar la importancia de mezclar esta agua con el agua residual doméstica, ya que de esta manera se obtiene un incremento en la biodegradabilidad.

### 7.2.3 Desarrollo de la relación óptima Agua Residual Doméstica – Agua Residual de Curtiduría

En la adaptación de los lodos al ARC se observó un incremento en el color en comparación con el agua mezclada inicial antes del tratamiento biológico, esto es debido a que hay un incremento en los sólidos disueltos, según investigaciones anteriores los microorganismos de PTARs de aguas domésticas tienen un límite de tolerancia a las aguas de proceso de la curtiduría, además es de destacar la importancia de mantener una concentración baja de Cr debido a los daños que este ocasiona sobre los microorganismos (Tchobanoglous *et al.*, 2003). En la Tabla 12 se observa dicho comportamiento donde se puede comparar que el color en el agua tratada es mayor al color de agua mezclada antes del tratamiento biológico.

| <b>Tabla 12. Comparación de color en aguas residuales y residuales tratadas</b> |           |                        |
|---|-----------|------------------------|
| <b>Muestra</b>  | <b>pH</b> | <b>Color (Pt – Co)</b> |
| Agua Residual doméstica   | 8 – 8.8   | 550 - 350              |
| Agua Residual curtiduría  | 7.8 – 8.8 | 4000 - 6200            |
| Agua residual mezclada  | 8.1 – 8.7 | 360 - 550              |
| Agua tratada  | 8.2 – 8.8 | 900 - 2000             |

En la Figura 13 se muestra la evaluación de la turbidez en cada relación empleada, es de destacar que en el día de cada relación hubo un incremento el cual disminuyó para los días posteriores.

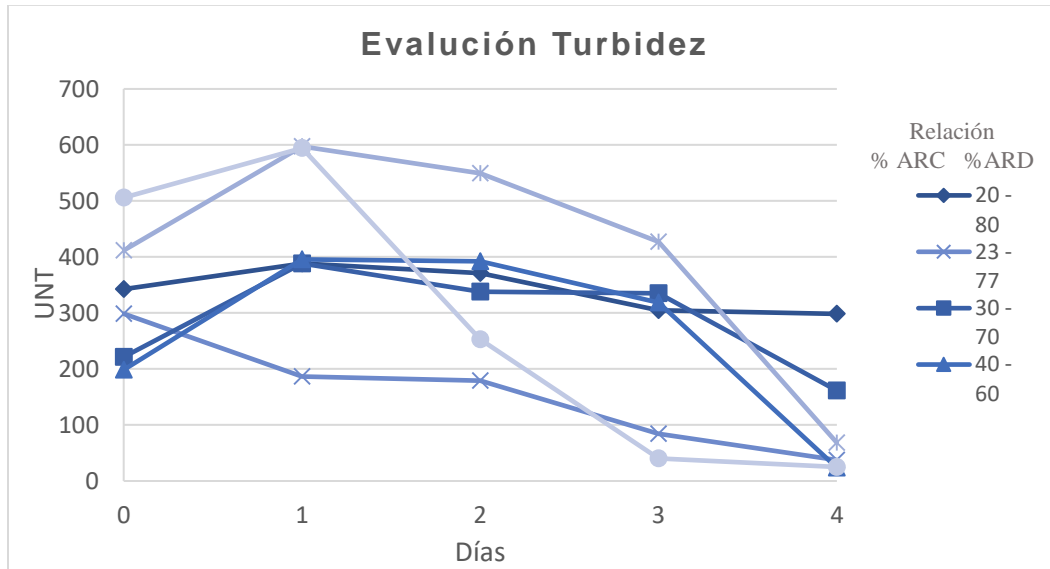


Figura 13. Evaluación de la Turbidez en el PBAF del tratamiento del agua residual mezclada ARC-ARD

En la Figura 14, en la evaluación de la DQO solo en la primera relación (20-80) se muestra un incremento, para las siguientes relaciones en todos se observa una disminución significativa.

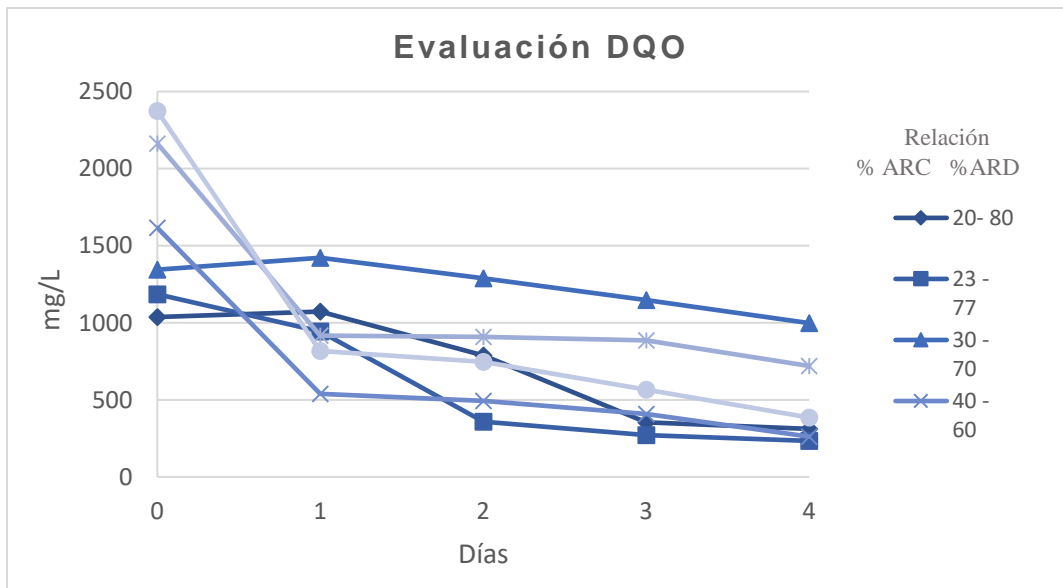


Figura 14. Evaluación de la DQO en el PBAF del tratamiento del agua residual mezclada ARC-ARD



En cada relación a partir de la 23% ARC -77% ARD se tomaron muestras en días diferentes pasadas 24 h de tratamiento, para evaluar la remoción de la materia orgánica, como se muestra en la Tabla 13 la remoción de DQO disminuye pasando los días y además en el sistema se observa un aumento en el porcentaje de remoción.

| Tabla 13. Evaluación de la DQO durante la adaptación al agua residual de curtiduría |   |   |  |  |
|---|---|---|--|--|
| Muestra   | Relación 23 % - 77 %<br>mgL <sup>-1</sup> | Relación 30 % - 70 %<br>mgL <sup>-1</sup> | Relación 40 %- 60 %<br>mgL <sup>-1</sup> | Relación 50 %- 50 %<br>mgL <sup>-1</sup> |
| ARD   | 291.67 ± 0.58                             | 145.33 ± 0.58                             | 187.33 ± 0.58                            | 338 ± 1                                  |
| ARC   | 5523.33 ± 5.77                            | 5803.33 ± 5.77                            | 5073.33 ± 5.77                           | 5243.33 ± 5.77                           |
| Amez  | 1316.33 ± 0.58                            | 1466.67 ± 1.15                            | 1626.67 ± 5.77                           | 2496.67 ± 5.77                           |
| AT1   | 792.67 ± 0.58                             | 972.67 ± 1.15                             | 561.67 ± 2.89                            | 2058.33 ± 2.89                           |
| ARD   | 201.67 ± 0.58                             | 145.33 ± 0.58                             | 308.33 ± 0.58                            | 338.67 ± 0.58                            |
| ARC   | 5693.33 ± 5.77                            | 6166.67 ± 5.77                            | 5103.33 ± 5.77                           | 6433.33 ± 5.77                           |
| Amez  | 1216.67 ± 0.58                            | 1311.67 ± 2.89                            | 1316.67 ± 5.77                           | 3413.33 ± 5.77                           |
| AT2   | 463.67 ± 0.58                             | 753.33 ± 1.15                             | 1058.33 ± 2.89                           | 2643.33 ± 5.77                           |
| ARD   | 211.67 ± 0.58                             | 205.33 ± 0.58                             | 109.33 ± 0.58                            | 343.33 ± 0.58                            |
| ARC   | 5903.33 ± 5.77                            | 5743.33 ± 5.77                            | 5186.67 ± 5.77                           | 6093.33 ± 5.77                           |
| Amez  | 1183.67 ± 0.58                            | 2287.59 ± 5.77                            | 1366.67 ± 5.77                           | 3256.67 ± 5.77                           |
| AT3   | 269.67 ± 0.58                             | 1003.33 ± 1.15                            | 296.67 ± 2.89                            | 2540 ± 0.58                              |

ARD Agua residual doméstica      Amez Agua mezclada  
 ARC Agua residual curtiduría      AT Agua Tratada

En la Tabla 14 se muestra la remoción de DQO entre la mezcla de ARC-ARD (afluente) y el efluente de salida pasadas 24 h, como se puede observar los porcentajes de remoción de la DQO aumentaron con el tiempo de exposición de los lodos a la mezcla de aguas residuales. Sin embargo, llegada a la relación 50 % - 50 % los valores disminuyeron esto indicó el límite de resistencia de los lodos a la toxicidad del agua de curtiduría, por lo que se estableció la relación 40 % - 60 %

ARC y ARD respectivamente como la proporción óptima en el tratamiento del PBAF, estos valores coinciden con los obtenidos por Midha y Dey en 2008 donde la remoción de DQO en efluentes de curtiduría fue de 60 a 75 % en un sistema biológico aerobio de lodos activados.

**Tabla 14. Evaluación de la remoción de DQO en el tratamiento de la mezcla ARC-ARD**

| Muestra Tratada | Relación 23 % - 77 %<br>(% Remoción) | Relación 30 % - 70 %<br>(% Remoción) | Relación 40 % - 60 %<br>(% Remoción) | Relación 50 % - 50 %<br>(% Remoción) |
|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1               | 39.78                                | 33.68                                | 65.47                                | 17.56                                |
| 2               | 61.89                                | 42.57                                | 68.09                                | 22.56                                |
| 3               | 77.22                                | 56.14                                | 78.29                                | 22.01                                |

La adaptación de los lodos al agua residual de curtiduría fue lenta, ya que inicialmente se observó un desprendimiento de la biopelícula y disminuyó el área cubierta por el lodo, esto tuvo como consecuencia que la turbidez y el color se incrementaran siendo mayores en el agua tratada que los de la mezcla inicial, ya que los sólidos presentes eran aportados por el lodo que se estaba desintegrando, sin embargo, al cabo de tres meses de la adaptación al ser sometidos a un incremento gradual del porcentaje de agua residual de curtiduría se observó una regeneración en la biopelícula adherida al medio de soporte, como se observa en la Figura 15, por lo que el lodo fue nuevamente analizado y se obtuvo un valor de  $56.52 \text{ mg/g} \pm 0.93$  de STVi comparando con el valor obtenido al inicio de la adaptación se puede decir que los STVi se duplicaron, lo que demuestra que la adaptación fue completada. Finalmente, se logró establecer la relación óptima en la cual el sistema puede considerarse como funcional.



Figura 15. Biopelícula en el medio de soporte PEAD después de la adaptación con agua residual de curtiduría.

## 7.2.4 Evaluación del PBAF en el tratamiento de aguas residuales de la mezcla ARC-ARD

Una vez que se estableció la relación óptima, la mezcla (40% ARC - 60% ARD) fue analizada antes y después de las 24 h del tratamiento biológico, el valor inicial de la DQO fue de  $1893 \text{ mgL}^{-1}$  y la concentración de Cr fue de  $5.4 \text{ mgL}^{-1}$  transcurrido el tiempo del tratamiento se obtuvo una remoción cercana al 60% de la DQO donde el valor final fue de  $770 \text{ mgL}^{-1}$  (Figura 16). La concentración final promedio del Cr fue de  $2.5 \text{ mgL}^{-1}$  (Figura 17) lo cual demuestra que en 24 h del tratamiento se logró remover el 53.7% del metal. Finalmente, una vez terminados los experimentos en PBAF se determinó la concentración de Cr total en lodo, la cual fue  $1391 \text{ mgKg}^{-1}$ , por lo que se puede asumir que los microorganismos presentes en el lodo son capaces de remover el cromo del agua, sin embargo, debido a la gran cantidad del metal contenido en este es recomendable una disposición adecuada del mismo.

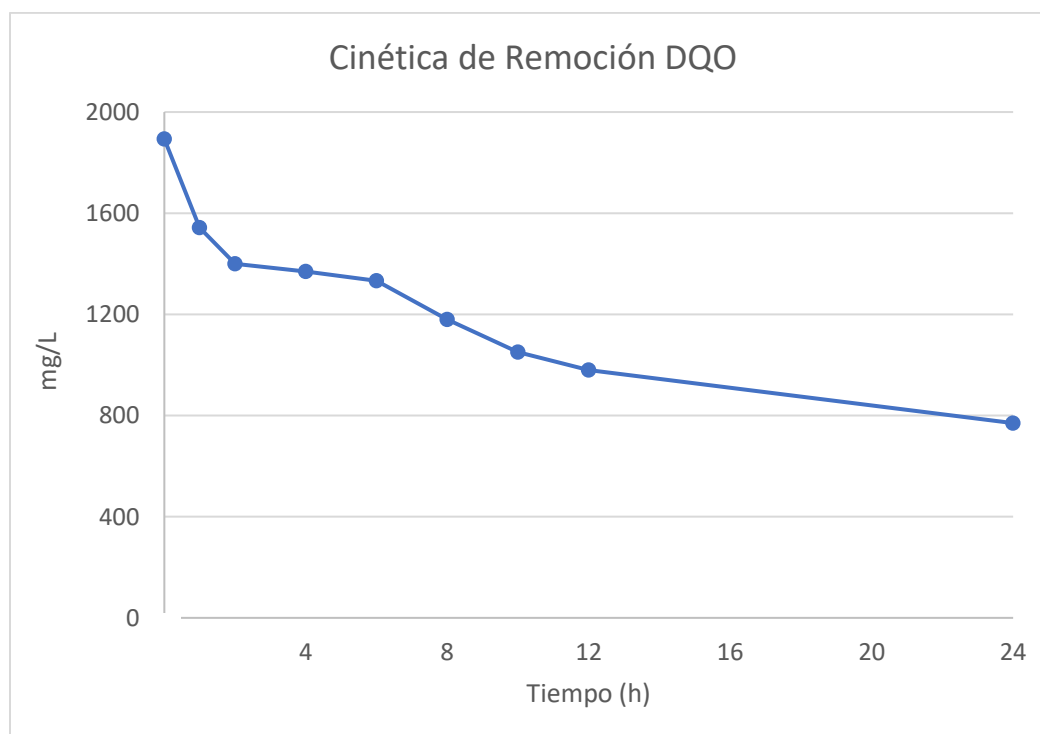


Figura 16. Remoción de la DQO en el PBAF (Relación: 40 % ARD – 60 % ARD)

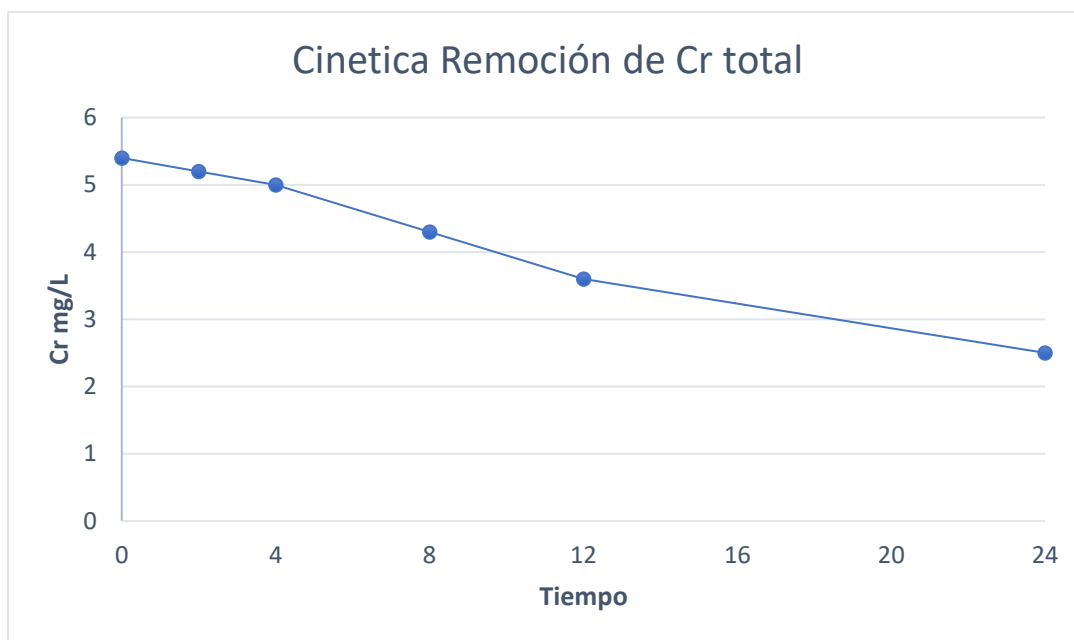


Figura 17. Cinética de remoción de Cr en el PBAF (Relación: 40% ARC – 60 % ARD)

### 7.3 Integración del filtro de lecho empacado para la remoción de cromo

Para las pruebas de remoción de Cr total de los materiales propuestos que consistieron en: zeolita A (ZA), zeolita B (ZB), arcilla (Arc), carbón activado (CA) y lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) seca (ECS) y calcinada (ECC) para la elaboración del lecho empacado, el agua residual de curtiduría fue analizada previo a estas, para ello se tomaron tres muestras del agua. Los resultados de dichos análisis se muestran en la Tabla 15.

| Parámetro   | Valor                     |         |
|-------------|---------------------------|---------|
| pH          | 8.4                       | ---     |
| Temperatura | 24.5 °C                   | ± 0.153 |
| STD         | 17740 ppm                 | ± 1     |
| CE          | 35490 µS                  | ± 1     |
| Color       | 2139.67 Pt-Co             | ±1.53   |
| Turbidez    | 317 UNT                   | ± 1     |
| DQO         | 7303.33 mgL <sup>-1</sup> | ±1.52   |
| Cr Total    | 15.67 mgL <sup>-1</sup>   | ±1.74   |

En las Tabla 16 se muestran los parámetros evaluados en cuanto a pH, Temperatura, CE y STD, del agua de curtiduría después de tratarla con los diferentes materiales.

**Tabla 16. Evaluación de pH, Temperatura, CE y STD al agua residual de curtiduría después de estar en contacto con los diferentes materiales**

| Material | pH  | Temperatura (°C) | CE (µS)      | % Remoción | STD (ppm)    | % Remoción |
|----------|-----|------------------|--------------|------------|--------------|------------|
| Arc      | 8.8 | 24               | 27360 ± 0.66 | 22.91      | 13690 ± 0.58 | 22.83      |
| ZA       | 8.8 | 24.2             | 27100 ± 0.58 | 23.64      | 13550 ± 0.67 | 23.62      |
| ZB       | 8.6 | 21.4             | 180 ± 0.67   | 99.49      | 95 ± 0.82    | 99.46      |
| CA       | 8.5 | 21.5             | 840 ± 0.74   | 97.63      | 420 ± 0.58   | 97.63      |
| ECS      | 8.9 | 24.4             | 36820 ± 0.56 | -3.75      | 18390 ± 0.67 | -3.65      |
| ECC      | 8.9 | 24.6             | 34970 ± 0.82 | 1.46       | 17480 ± 0.62 | 1.47       |

En las Tabla 17 se muestran los parámetros evaluados en cuanto a color, turbidez y DQO del agua de curtiduría después de tratarla con los diferentes materiales.

**Tabla 17. Evaluación de Color, Turbidez y DQO al agua residual de curtiduría después de estar en contacto con los diferentes materiales**

| Material | Color (Pt-Co) | % Remoción | Turbidez (UNT) | % Remoción | DQO (mgL <sup>-1</sup> ) | % Remoción |
|----------|---------------|------------|----------------|------------|--------------------------|------------|
| Arc      | 105.67 ± 0.58 | 50.55      | 145 ± 0.82     | 54.26      | 5473.33 ± 0.58           | 25.06      |
| ZA       | 104.67 ± 0.67 | 51.01      | 97.33 ± 0.47   | 69.29      | 5193.33 ± 1              | 28.89      |
| ZB       | 77.67 ± 0.58  | 63.65      | 125.33 ± 0.47  | 60.46      | 5596.67 ± 0.58           | 23.37      |
| CA       | 93.67 ± 0.67  | 56.16      | 33.67 ± 0.82   | 89.38      | 5260 ± 1                 | 27.98      |
| ECS      | 140.33 ± 0.67 | 34.32      | 182.33 ± 0.47  | 42.48      | 632.33 ± 0.58            | 13.42      |
| ECC      | 98.67 ± 0.58  | 53.82      | 54.33 ± 0.82   | 82.86      | 5806.67 ± 0.58           | 20.49      |

### 7.3.1 Evaluación de remoción de Cr de los materiales propuestos

Para la evaluación de la remoción de Cr de los diferentes materiales el valor inicial del agua de curtiduría tratada por estos fue de 15.67 promedio de tres muestras tomadas, en la Tabla 18 se muestran los valores finales de la concentración del metal y los porcentajes de la remoción de Cr, se aplicó la prueba

de Tukey para la comparación de medias usando un nivel de significancia del 0.05, las letras diferentes indican diferencias entre las medias.

| <b>Material</b> | <b>[Cr] final (mgL<sup>-1</sup>)</b> |           | <b>% Remoción</b> |
|-----------------|--------------------------------------|-----------|-------------------|
| Arc             | 1.47                                 | ± 0.014 C | 90.64             |
| ZA              | 1.20                                 | ± 0.020 B | 92.31             |
| ZB              | 3.74                                 | ± 0.035 E | 76.09             |
| CA              | 1.60                                 | ± 0.014 D | 89.81             |
| ECS             | 1.30                                 | ± 0.035 B | 91.68             |
| ECC             | 0.97                                 | ± 0.020 A | 93.83             |

El material *Eichhornia crassipes* calcinada fue el que obtuvo una mayor remoción de Cr total con un 93.83 % por lo que este se eligió como material ideal para usar en la elaboración del filtro de lecho empacado, sin embargo, se observó que la remoción obtenida por dicho material no difirió mucho con la obtenida por *Eichhornia crassipes* seca por lo que también se trabajó con este material para elaborar los lechos empacado y tener una comparación más significativa entre ambos.

### 7.3.2 Determinación de la capacidad de adsorción de los materiales

La capacidad de adsorción ( $Q_e$ ) del metal en los seis diferentes materiales (ZA, ZB, Arc, CA, ECS, ECC), se muestran en la Tabla 19 para todos se usó 0.15 g de material y se puso en contacto con 0.03 L de agua residual de curtiduría, esto nos indica la capacidad que posee un gramo de cada material para absorber cierta cantidad de miligramos de Cr.

| <b>Material</b> | <b><math>Q_e</math> promedio (mg/g)</b> |
|-----------------|---|
| Arc             | 2.83                                    |
| ZA              | 2.88                                    |
| ZB              | 2.37                                    |
| CA              | 2.80                                    |
| ECS             | 2.86                                    |
| ECC             | 2.93                                    |

## 7.4 Diseño Experimental

En el diseño se empleó agua residual tratada con una concentración menor y agua residual tratada con una concentración mayor como se mencionó en el punto 6.4, en la Tabla 20 se muestran los valores iniciales tanto del agua residual mezclada ARC-ARD (40 % -60 %) antes del tratamiento biológico, así como del agua residual tratada después de 24 h del tratamiento biológico y el agua residual tratada modificada, ambas antes de ser pasadas por los respectivos lechos empacados.

**Tabla 20. Caracterización Aguas Residuales y Residuales Tratadas**

| Parámetro                      | AR mezclada (40-60) | AR Tratada          | % Remoción | AR Tratada modificada |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|------------|-----------------------|
| pH                             | 8.5                 | 8.8                 |            | 8.9                   |
| CE ( $\mu\text{S}$ )           | 15310 $\pm 1$       | 14836.67 $\pm 1.53$ | 3.02       | 18640 $\pm 1$         |
| STD (ppm)                      | 7663.33 $\pm 1.53$  | 7436.67 $\pm 1.53$  | 2.96       | 9370 $\pm 2$          |
| Turbidez (UNT)                 | 615 $\pm 1$         | 343.33 $\pm 0.577$  | 44.17      | 444.67 $\pm 0.577$    |
| Color (Pt-Co)                  | 2620 $\pm 1$        | 1590 $\pm 1$        | 39.31      | 1315 $\pm 1$          |
| DQO ( $\text{mgL}^{-1}$ )      | 1680 $\pm 1$        | 666.67 $\pm 0.28$   | 60.39      | 720 $\pm 1$           |
| Cr total ( $\text{mgL}^{-1}$ ) | 5.85 $\pm 0.014$    | 2.95 $\pm 0.014$    | 49.53      | 13.27 $\pm 0.035$     |

En la Figura 18 se muestra el tratamiento físico mediante lecho empacado al agua residual tratada. En la elaboración de los lechos empacados se tuvo un total de ocho tratamientos, cuatro de cuales correspondieron a los llevados a cabo con *E. crassipes* seca y los otros cuatro con *E. crassipes* calcinada, en cada tratamiento se tomaron muestras por triplicado.



Figura 18. Tratamiento Físico mediante lechos empacados.  
Material: *Eichhornia crassipes*

En la Tabla 21 se muestran los promedios y desviación estándar en cuanto a los análisis de pH, CE, SST y temperatura, de cada uno de uno de los tratamientos.

| Tabla 21. Evaluación de los Tratamientos con ECS y ECS con diferente [Cr] |       |     |                  |         |        |           |        |
|---|-------|-----|------------------|---------|--------|-----------|--------|
| Tratamiento   | [Cr]  | pH  | Temperatura (°C) | CE (μS) |        | STD (ppm) |        |
| ECS 0.5 g   | 2.95  | 8.6 | 24               | 15400   | ± 1    | 7690      | ± 1    |
| ECS 1 g   | 2.95  | 8.4 | 23.4             | 34110   | ± 1    | 17050     | ± 1    |
| ECS 0.5 g   | 13.27 | 8.5 | 23.5             | 40000   | ± 0.58 | 20000     | ± 0.58 |
| ECS 1 g   | 13.27 | 9.1 | 23.5             | 40000   | ± 1    | 20000     | ± 0.58 |
| ECC 0.5 g   | 2.95  | 8.7 | 23.6             | 20770   | ± 1    | 10400     | ± 1    |
| ECC 1 g   | 2.95  | 9.1 | 23.7             | 23780   | ± 0.58 | 11880     | ± 1    |
| ECC 0.5 g   | 13.27 | 8.7 | 23.7             | 40000   | ± 1    | 20000     | ± 1    |
| ECC 1 g   | 13.27 | 9.4 | 23.4             | 40000   | ± 0.58 | 20000     | ± 0.58 |

Como se muestra en la tabla anterior todos los valores tanto de CE como STD sobrepasan tanto el valor inicial de agua residual tratada (CE: 14836, STD: 7436) y el agua residual tratada y modificada (CE: 18640, STD: 9370), esto es debido a que



los materiales empleados en la filtración aportan cierta cantidad de sólidos que se ven reflejados en el filtrado.

En la Tabla 22 se muestran los promedios y desviación estándar en cuanto a los análisis de color, turbidez y DQO de cada uno de uno de los tratamientos.

| Tratamiento | [Cr]  | Color (Pt-Co) |        | Turbidez (UNT) |        | DQO (mgL <sup>-1</sup> ) |        |
|-------------|-------|---------------|--------|----------------|--------|--------------------------|--------|
| ECS 0.5 g   | 2.95  | 3620          | ± 1    | 130            | ± 1    | 930                      | ± 0.31 |
| ECS 1 g     | 2.95  | 5500          | ± 1    | 383            | ± 1    | 1500                     | ± 1.22 |
| ECS 0.5 g   | 13.27 | 4263.33       | ± 0.58 | 119            | ± 1    | 1400                     | ± 0.04 |
| ECS 1 g     | 13.27 | 5500          | ± 1    | 516            | ± 1    | 4620                     | ± 1.58 |
| ECC 0.5 g   | 2.95  | 2580          | ± 1    | 189            | ± 1    | 920                      | ± 0.31 |
| ECC 1 g     | 2.95  | 3790          | ± 1    | 423            | ± 1    | 1950                     | ± 1.82 |
| ECC 0.5 g   | 13.27 | 1770          | ± 1    | 121.33         | ± 0.58 | 990                      | ± 0.45 |
| ECC 1 g     | 13.27 | 5186.67       | ± 0.58 | 134.67         | ± 0.58 | 2240                     | ± 0.78 |

Al igual que en el análisis de CE y STD se observa un incremento en los valores de color y DQO, sin embargo, en el caso de la turbidez solo se vio un aumento con todos los tratamientos de ECS y con ECC de un gramo, y en el caso de ECS se observó un notable cambio de coloración de amarillo a café en el agua filtrada, el motivo de tal comportamiento puede deberse a que parte del material paso a través del lecho, aportando sólidos que modificaron las características del agua tratada.

### **7.7.1 Análisis Estadístico en la Remoción de Cr total por *E. crassipes***

En la Tabla 23 se muestra el promedio y desviación estándar de los valores obtenidos en la remoción de Cr por el material ECS, se aplicó la prueba de Tukey para la comparación de medias usando un nivel de significancia del 0.05, las letras diferentes indican diferencias entre las medias, como se puede observar hay una relación que nos indica que, a mayor cantidad de material, mayor remoción del metal.

| <b>Peso ECS</b> | <b>[Cr] inicial</b> | <b>[Cr] final (mgL<sup>-1</sup>)</b> |          | <b>% Remoción</b> |
|-----------------|---------------------|--------------------------------------|----------|-------------------|
| 0.5             | 2.95                | 0.797                                | ± 0.47 D | 73.02             |
| 1               | 2.95                | 0.657                                | ± 0.47 C | 77.76             |
| 0.5             | 13.27               | 2.337                                | ± 0.10 B | 82.43             |
| 1               | 13.27               | 1.455                                | ± 0.10 A | 89.060            |

En la Tabla 24 se muestra el promedio y desviación estándar de los valores obtenidos en la remoción de Cr por el material ECC, de igual forma se aplicó la prueba de Tukey para la comparación de medias usando un nivel de significancia del 0.05, las letras diferentes indican diferencias entre las medias, el comportamiento es el mismo que en el caso anterior.

| <b>Peso ECC</b> | <b>[Cr] inicial</b> | <b>[Cr] final (mgL<sup>-1</sup>)</b> |         | <b>% Remoción</b> |
|-----------------|---------------------|--------------------------------------|---------|-------------------|
| 0.5             | 2.95                | 0.643                                | 0.014 D | 78.24             |
| 1               | 2.95                | 0.573                                | 0.016 C | 80.61             |
| 0.5             | 13.27               | 2.029                                | 0.018 B | 84.74             |
| 1               | 13.27               | 0.853                                | 0.014 A | 93.59             |

Con los resultados obtenidos podemos afirmar que *E. crassipes* calcinada presenta un mayor porcentaje en la remoción de Cr total comparando con *E. crassipes* seca, además de acuerdo con los resultados en cuanto a turbidez, color, CE, STD y DQO se observó que el material seco aporta una mayor cantidad de sólidos provocando que dichos parámetros evaluados se incrementen, por lo que se puede afirmar que un gramo *E. crassipes* calcinada es una mejor opción para la remoción de Cr en aguas residuales tratadas de curtiduría. En cuanto a la remoción de Cr con un gramo de ECC a una concentración de 2.95 y 13.27 mgL<sup>-1</sup> se obtuvieron remociones de 80.6 % y 93.6 % respectivamente, por lo que se observa que a menor concentración de Cr menor remoción, este comportamiento también se observó cuando *E. crassipes* fue probada en soluciones acuosas sintéticas (González Salmon, 2018).

## 8. CONCLUSIONES

Es factible el uso de polietileno de alta densidad (HDPE) como medio de soporte, ya que demostró ser un material eficiente para dar lugar a la formación de la biopelícula y comparado con otros materiales como el PET y el Polipropileno demostró tener una mejor adherencia de los lodos, por lo que el sistema biológico del reactor aerobio fijo es considerado eficiente en la remoción de materia orgánica de aguas residuales domésticas, ya que a las 8 h de tratamiento se obtuvieron eficiencias de remoción del 81% de la turbidez, 46% del color y 65% de la DQO.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización de agua residual de curtiduría, debido a los altos niveles de contaminantes que presentó es considerada un agua poco biodegradable, por lo que es importante considerar un tratamiento previo de sedimentación antes de ingresarla al reactor biológico, ya que esto demostró disminuir significativamente los valores de turbidez, color, DQO y en gran porcentaje de Cr, por ello la adaptación de los lodos a estas aguas fue lenta, ya que durante las primeras relaciones empleadas se observó una baja eficiencia del sistema debido a que los microorganismos se vieron afectados, como consecuencia se obtuvo un aumento de la turbidez y el color, sin embargo en las relaciones posteriores implementadas y al cabo de tres meses el sistema se recuperó y se logró establecer la relación óptima con un 40% de agua residual de curtiduría y un 60 % de agua residual doméstica, al cual el tratamiento biológico es funcional teniendo como resultado remociones del 60% de la DQO y 53% de la remoción de Cr, por lo que al analizar la concentración de Cr total en el lodo se obtuvo un valor de  $1391 \text{ mgKg}^{-1}$  esto demuestra que los microorganismos presentes en el lodo son capaces de remover el metal presente en agua, sin embargo es importante que cuando sean purgados se tenga una adecuada disposición de estos, debido a las características de toxicidad que poseen.

De acuerdo con los diferentes materiales analizados para la remoción de Cr, se eligió *E. crassipes* calcinada, ya que presentó una remoción del 93 % de Cr total en agua residual de curtiduría cruda, al ser usado en la elaboración de los lechos

empacados para el posterior tratamiento de las aguas mezcladas se observó una remoción del 89 % en el agua con una menor concentración de Cr, sin embargo la remoción fue mayor (93 %) en el agua que contenía una mayor concentración del metal, no obstante se observó que este material no tiene efecto en la disminución de los sólidos. Por otra parte, los resultados obtenidos por *E. crassipes* seca muestran que los porcentajes de remoción de Cr no difieren mucho con *E. crassipes* calcinada, esto tanto en agua residual de curtiduría cruda y tratada, sin embargo, se observó también que el material seco aporta más sólidos al agua y esto tiene como consecuencia el incremento en la turbidez, color, CE, STD y DQO. Es importante destacar que de los materiales probados la zeolita B y el carbón activado, a pesar de no mostrar los mayores porcentajes en la remoción de Cr destacaron por poseer eficiencias arriba del 99 y 97 % en la remoción de STD respectivamente, y valores arriba del 60% en la remoción de color y turbidez por parte de la zeolita B y en el caso del carbón activado se obtuvieron porcentajes del más del 56 % en remoción de color, y por encima del 89% en remoción de turbidez.

## 9. PERSPECTIVAS

Es importante realizar una caracterización biológica de la biopelícula adherida al medio de soporte PEAD, para la identificación de los microorganismos que fueron capaces de remover el Cr presente en la mezcla de agua residuales de curtiduría y doméstica, además es de resaltar la importancia de estudiar las vías que dichos microorganismos emplean para adaptarse y remover el metal del agua, con esto podría ser posible aislar el o los microorganismo e incrementar la eficiencia del sistema biológico para dar tratamiento a aguas con altas concentraciones del metal.

El diseño del lecho empacado hecho con de *E. crassipes* calcinada puede ser mejorado si se combina con materiales como zeolita B o con el carbón activado, ya que estos dos materiales probaron tener buenas eficiencias en la remoción de sólidos, esto puede dar lugar a la elaboración de un filtro modular para lo cual es importante contar con un diseño estadístico donde se puedan determinar las cantidades optimas de cada material, con el objeto de aumentar la eficiencia en la remoción de Cr y sólidos, teniendo como resultado un efluente con menor contaminantes (DQO, Solidos, Color, Turbidez, etc.). Además, también es relevante estudiar y caracterizar dichos materiales para determinar su porosidad, mecanismos de adsorción y de más características relevantes.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

Aharchaou, I., Rosabal, M., Liu, F., Battaglia, E., Vignati, D. A., & Fortin, C. (2017). Bioaccumulation and subcellular partitioning of Cr (III) and Cr (VI) in the freshwater green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Aquatic Toxicology*, 182, 49-57.

Álvarez-Castañón, L. C. (2014). Gestión tecnológica de agua en empresas curtidoras: Sistema de monitoreo de variables ambientales. *Revista Electrónica Gestión de las Personas y Tecnologías*, 7(20).

ANPIC, Asociación Nacional de Proveedores de la Industria de Calzado. (2013).

Asgari, G., Ramavandi, B., Rasuli, L., & Ahmadi, M. (2013). Cr (VI) adsorption from aqueous solution using a surfactant-modified Iranian zeolite: characterization, optimization, and kinetic approach. *Desalination and Water Treatment*, 51(31-33), 6009-6020.

ATSDR, Agencia para Sustancia Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2012). *Resumen de Salud Pública Cromo*. División de Toxicología y Ciencias de la Salud.

Bartlett, R. J. (1991). Chromium cycling in soils and water: links, gaps, and methods. *Environmental Health Perspectives*, 92, 17-24.

Burganos, V. N. (1999). Membranes and membrane processes. *MRS Bulletin*, 24(3), 19-22

Calleja-Cortés, A. C. (2009). La importancia de las zeolitas. *Cuadernos del Tomás*, 1, 211-227.

Calvo-Brenes, G., Mora-Molina, J., Quesada-Kimsey, J., & Quesada-Carvajal, H. (2009). Aplicación de la Tecnología de membranas en el tratamiento de algunos residuos líquidos altamente peligrosos. *Tecnología en marcha*, 23(1), 94-106.

Carabias-Lillo, J., Provencio, E., & Cortinas-de Nava, C. (1999) *Manual de Procedimientos para el Manejo Adecuado de los Residuos de la Curtiduría*. Instituto Nacional de Ecología/ Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas.

Carrasco, C., Rodríguez, E., & Moral, A. (2015). Efecto de la forma y superficie del bioaporte en la formación de biopelículas en edar. *Biosaia: Revista de los másteres de Biotecnología Sanitaria y Biotecnología Ambiental, Industrial y Alimentaria*, 1(4).

Carrott, P. J. M., & Carrott, M. R. (2007). Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*, 98(12), 2301-2312.

Chávez-Porras, A. (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 9(17), 41-49.

Crémazy, A., Levy, J. L., Campbell, P. G., & Fortin, C. (2013). Uptake and subcellular partitioning of trivalent metals in a green alga: comparison between Al and Sc. *Biometals*, 26(6), 989-1001.

Critchley M.M., Cromar N.J., & McClure N.C., (2003) Fallowfield HJ. The influence of the chemical composition of drinking water on cuprosolvency by biofilm bacteria. *Journal of Applied Microbiology* 94, 501-507.

CONAGUA, Comisión Nacional del Agua. (2014). Estadísticas del Agua en México. Consultado el 22 de marzo del 2017: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM2014.pdf>

Devinny, J. S., & Ramesh, J. (2005). A phenomenological review of biofilter models. *Chemical Engineering Journal*, 113(2-3), 187-196.

Ehrlich, H. L. (1986). Interactions of heavy metals and microorganisms. *Mineral Exploration: Biological Systems and Organic Matter*, 5(D. Carlisle, Ed.). Prentice-Hall. Englewood Cliffs. EUA, 221-237.

Forero, J. E., Ortiz, O. P., & Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F-Ciencia, tecnología y futuro*, 3(1), 97-109.

García, A. (2001). Síntesis y caracterización de un material mesoporoso para la adsorción de iones Cr (III) y Cr (VI) en medio acuoso.

Garraín, D., Vidal, R., Franco, V., & Martínez, P. (2008). Análisis del ciclo de vida del reciclado del polietileno de alta densidad. *Residuos*, (104), 58-63.

González Salmon Minerva, (2018). Remoción de arsénico y cromo de un medio acuoso con el uso de *Eichhornia crassipes* pre-tratada a 300 °C como biosorbente. Tesis de Maestría, Centro de Geociencias, Universidad Autónoma de México.

Guerrero, C., Lozano, T., González, V., & Arroyo, E. (2003). Morfología y propiedades de politereftalato de etilen-glicol y polietileno de alta densidad. *Ciencia UANL*, 6(2).

Guocheng, Lv., Zhaohi Li., Wei Teh, J., Ackley, C., Fenske, N., & Demarco, N. (2014). Removal of Cr (VI) from water using Fe (II)-modified natural zeolite. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(2), 384-390.

Higuera Cobos O. F., Arroyave Londoño J. F., & Flores García, L. C., (2009). Diseño de un biofiltro para reducir el índice de contaminación por cromo generado en las industrias del curtido de cueros. *Dyna*, 76(160), 107-119.

Higuera Cobos, O. F., Cataño, D. L., & Hernández, H. E. (2005). Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción-desorción con algas marinas. *Scientia et Technica*, 3(29), 115-120.

Iñiguez, G., Rodríguez, R., & Virgen, G. (2010). Compostaje de material de descarte y aguas residuales de la industria de curtiduría. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 22(3), 113-123.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2009). Censos Económicos 2009. Consultado el 18 de enero del 2017: [inegi.org.mx/contenidos/productos/prod\\_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva\\_estruc/702825068332.pdf](http://inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva_estruc/702825068332.pdf)

INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2014). Estadísticas a propósito de la Industria del Calzado. Recuperado el 18 de enero del 2017: [inegi.org.mx/contenidos/productos/prod\\_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/estudios/economico/a\\_proposi\\_de/Calzado.pdf](http://inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/estudios/economico/a_proposi_de/Calzado.pdf)

Islas Espinoza, M., & Bojórquez Aguilar, R. (2011). Bacterias Reductoras de Cr (VI) y su Potencial biotecnológico. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 27 (3), 231-239.

Kumar, S., Joshi, U. N., & Sangwan, S. (2010). Chromium (VI) influenced nutritive value of forage sorghum (*Sorghum bicolor* L.). *Animal feed science and technology*, 160(3), 121-127.

Lavado, R. S., Rodríguez, M. B., & Taboada, M. A. (2005). Treatment with biosolids affects soil availability and plant uptake of potentially toxic elements. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 109(3), 360-364.

Leyva, R., Flores, J. V., & Berber, M. S. (2008). Adsorción de Cromo (VI) en Solución Acuosa sobre Fibra de Carbón Activado. *Información Tecnológica*, 19 (5), 27-36.

Linos, A., Petralias, A., Christophi, C. A., Christoforidou, E., Kouroutou, P., Stoltidis, M. & Karagas, M. R. (2011). Oral ingestion of hexavalent chromium through drinking water and cancer mortality in an industrial area of Greece-An ecological study. *Environmental Health*, 10(1), 50-57.

Liu, S. X., Chen, X., Chen, X. Y., Liu, Z. F., & Wang, H. L. (2007). Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 315-319.



Lugo, C. C., Vargas Fiallo, L. Y., & Ríos Reyes, C. A. (2013). Remoción de Fe y Mn en aguas naturales por adsorción-oxidación sobre clinoptilolita. *Revista Facultad de Ingeniería*, (66), 24-44.

Melita, L., & Popescu, M. (2008). Removal of Cr (VI) from industrial water effluents and surface waters using activated composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 312(1), 157-162.

Méndez, L., Miyashiro, V., Rojas, R., Cotrado, M., & Carrasco, N. (2004). Tratamiento de aguas residuales mediante lodos activados a escala de laboratorio. *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG*, 7, 74-83.

Mendoza-Burguete M.Y., (2016) Acoplamiento de un sistema biológico aerobio y un proceso avanzado de oxidación para el tratamiento de un efluente acuoso. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Querétaro.

Metcalf, L., & Eddy, H. P. (2003). *Ingeniería de aguas residuales*. Madrid: McGraw-Hill.

Midha, V. & Dey, A. (2008). Biological treatment of tannery wastewater for sulfide removal. *Int. J. Chem. Sci*, 6(2), 472-486.

Moeller, G., Nacheva, M. P., & Escalante, V. (1999). *Tratamiento y reúso del agua en tres giros industriales*. México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)-Comisión Nacional del Agua (CNA).

Nacheva P. M., López-Armenta, S., Cardoso-Vigueros, L., & Ramírez-Camperos, E. (2005). *Tratamiento de efluentes del proceso de curtido al cromo*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

Nacheva, P. M., López-Armenta, S., Ramírez-Camperos, E., & Cardoso-Vigueros, L. (2003). Tecnología para la remoción y recuperación del cromo trivalente en efluentes de curtido de pieles. *Ingeniería Hidráulica en México*, 18(1), 21-37.

Natura, F. (1991). Industria de cueros (a base de sales de cromo, con agentes vegetales). In *Potencial impacto ambiental de las industrias en el Ecuador; exploración preliminar y soluciones*. Fundación Natura. 113-26.

NMX-AA-012-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFs/NMX-AA-012-SCFI-2001.pdf>

NMX-AA-028-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO5) y residuales tratadas

- Método de rueba. <http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166771/NMX-AA-028-SCFI-2001.pdf>

NMX-AA-030/1-SCFI-2012. Análisis de agua - medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba - parte 1 - Método de reflujo abierto.  
<http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166774/NMX-AA-030-1-SCFI-2012.pdf>

Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Consultado: el 23 de marzo de 2017.  
<http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3295/1/nom-002-semarnat-1996.pdf>

Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. Consultado: el 23 de marzo de 2017.  
<http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3297/1/nom-003-semarnat-1997.pdf>

Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Consultado: el 23 de marzo de 2017.  
[http://www.inb.unam.mx/stecnica/nom052\\_semarnat.pdf](http://www.inb.unam.mx/stecnica/nom052_semarnat.pdf)

Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination, a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.

Ono, B. I. (1988). Genetic approaches in the study of chromium toxicity and resistance in yeast and bacteria. *Chromium in the natural and human environments*. John Wiley & Sons, New York, 351-368.

Park, D., Yun, Y. S., Jo, J. H., & Park, J. M. (2005). Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Water Research*, 39(4), 533-540.

Sánchez-Cadena, K. P., Reyes-Aguilera, J. A., González-Muñoz, M. P., Navarro-Mendoza, R., Saucedo-Medina, T. I., & Ávila-Rodríguez, M. (2003). Determinación de Cromo en Vegetales de la Presa de Silva, Guanajuato, México. *Memorias del V Simposio y Exposición Sección de América Latina y el Caribe de la AOAC Internacional*. Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Peru.

Serrano, L. (2004). Diseño y simulación de columnas de adsorción de Cromo de aguas tratadas de tenerías utilizando adsorbentes desarrollados en países Iberoamericanos.

Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., & Ho, Y. S. (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of hazardous materials*, 123(1-3), 135-144.

Tchobanoglous G., Burton F. L. y Stensel H. D. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. 4a ed. McGraw-Hill. Illinois, EUA. 1819.

Toriz, R., Daniel, E., Córdova, C., de Jesús, F., & Suárez Herrera, M. A. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*, 9 (31), 59-64.

Torres-Lozada, P., Vásquez-Sarria, N. V. S., Pérez-Vidal, A., Madera-Parra, C. A., & Rodríguez-Victoria, J. A. (2011). Alternativas de tratamiento biológico aerobio para el agua residual doméstica del municipio de Cali, Colombia. *AfinidAd*, 68(555).

Valencia Ríos, J. V., & Castellar Ortega, G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería*, (66), 141-158.

Valko, M., Morris, H., & Cronin, M. T. D. (2005). Metals, toxicity and oxidative stress. *Current medicinal chemistry*, 12(10), 1161-1208.

Varila-Quiroga, J. A., & Díaz-López, F. E. (2008). Tratamiento de Aguas Residuales mediante lodos activados a escala laboratorio. *Journal of Technology*, 7(2), 21-28.

Veglio, F., & Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44(3), 301-316.

Velásquez, J. D. J. D., Suárez, L. M. C., & Figueiredo, J. L. (2007). Thermal treatments of activated carbon catalysts under N<sub>2</sub>O. *Carbon*, 45(1), 212-214.

Vidaurri-Ramírez, J. F., & Morgan-Beltrán, J. (2011). La sustentabilidad en la industria de la curtiduría y su relación con el entorno urbano. *Investigación y Ciencia: de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*, (51), 25-32.

Viti, C., Marchi, E., Decorosi, F., & Giovannetti, L. (2014). Molecular mechanisms of Cr (VI) resistance in bacteria and fungi. *FEMS microbiology reviews*, 38(4), 633-659.

Volesky B. 2007. Biosorption and me. Waterre search 41, 4017-4029.

Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, 156(1), 11-24.

Zura Almuna, M. J., Sarah, G., & Cury, J. A. (2013). Evaluación de la cariogenicidad de *Actinomyces naeslundii*, *Streptococcus gordonii* y *Streptococcus mutans* en un modelo de biofilm multiespecies.