



**INFORME PERÍODO:** Setiembre de 2014 / Agosto de 2015

**AGENTE:** Alfonsina Bonfranceschi Barros

**CATEGORÍA:** Profesional Asistente

<b>Índice</b>	<b>Página</b>
1. APELLIDOS.....	1
2. OTROS DATOS .....	2
3. PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN EN LOS CUALES COLABORA.....	2
4. DIRECTOR .....	2
5. LUGAR DE TRABAJO .....	2
6. INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA TAREAS DOCENTES U OTRAS .....	2
7. EXPOSICIÓN SINTÉTICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERÍODO.....	3
8. OTRAS ACTIVIDADES	
8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.....	15
8.2 CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC.....	15
8.3 ASISTENCIA A REUNIONES CIENTIFICAS/TECNOLÓGICAS o EVENTOS SIMILARES.....	15
9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERÍODO.....	151
10. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TÍTULOS ANTERIORES.....	16

**INFORME PERÍODO:** Setiembre de 2014 / Agosto de 2015

**1. APELLIDOS:** Bonfranceschi Barros

Nombre: Alfonsina

Títulos: - Química (Título Intermedio de la Carrera de Licenciatura en Química), 2002

- Licenciada en Química, 2003

Dirección Electrónica: alfon1274@hotmail.com

**5. LUGAR DE TRABAJO**

Institución: CITEC (Centro de Investigación y Tecnología del Cuero)

Dependencia: CIC - INTI

Dirección: Camino Centenario entre 505 y 508 N°: S/N

Ciudad: M. B. Gonnet C. P.: 1897 Provincia.: Bs. As. Tel.: 4841876 / 0244 (int. 124)

**6. INSTITUCIÓN DONDE DESARROLLA TAREAS DOCENTES U OTRAS**

Nombre: Facultad de Ciencias Exactas

Dependencia: Universidad Nacional de La Plata

Dirección: Calle 47 y 115

N°: S/N

Ciudad: La Plata

C. P.: 1900

Prov.: Bs. As.

Tel.: 4226979

Cargo que ocupa: Jefe de Trabajos Prácticos con Dedicación Simple

**7. EXPOSICIÓN SINTÉTICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERÍODO**

A continuación se exponen las actividades llevadas a cabo, como así también los

**2. OTROS DATOS**

INGRESO: Categoría Profesional Asistente

Mes: Junio

Año: 2011

ACTUAL: Categoría Profesional Asistente

Mes: Agosto

Año: 2015

**4. DIRECTOR**

Apellido y Nombres: López Laura María Isabel

Cargo Institución: Investigador Independiente (CONICET)

Dirección: N°: Ciudad:

C. P.: Prov.: Buenos Aires Tel.:

Dir. Electrónica:

motivos que condujeron al uso de las diferentes metodologías empleadas.

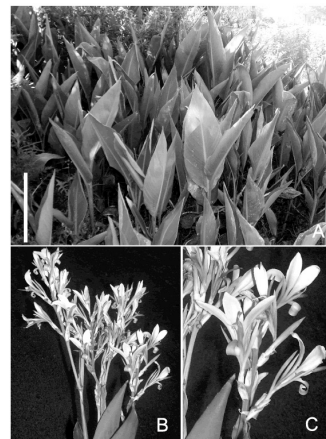
## I – APLICACIÓN DE LA ESPECIE VEGETAL *Canna ascendens* EN CULTIVO HIDROPÓNICO PARA LA FITOEXTRACCIÓN DE CROMO TRIVALENTE

### *Introducción:*

La polución de aguas constituye un problema ambiental importante, particularmente si los contaminantes involucrados son metales pesados ya que éstos, a diferencia de los contaminantes orgánicos, tienen una persistencia casi indefinida en el ambiente (1). La fitorremediación refiere al uso de plantas para remover o volver menos peligrosos los contaminantes del medioambiente. Esta metodología es una herramienta efectiva y de bajo costo de implementación respecto a los tratamientos convencionales para el tratamiento de aguas con contaminación moderada (2).

El cromo es un metal pesado con un riesgo potencial para la salud humana (3) y su concentración en aguas residuales debe permanecer por debajo de 2,0 ppm (4).

Las curtiembres que utilizan cromo como parte del proceso de curtido, forman parte de las industrias más contaminantes. El efluente del proceso de curtido es de naturaleza compleja y contiene, entre otras sustancias, cromo (+3) en concentraciones tan altas como 2-3g/L. Habitualmente se realiza un tratamiento primario de dicho efluente, que posee un pH aproximadamente igual a 4, con alguna base (CaO o NaOH) que logra precipitar al metal y reducir la concentración del mismo en un orden de magnitud.



**Figura 1:** *Canna ascendens*. **A**, aspecto general de las plantas. **B**, detalle de las inflorescencias. **C**, detalle de las flores.

En el trabajo presente se utilizó *Canna ascendens* en cultivo hidropónico para realizar ensayos relacionados con el tratamiento biológico (secundario) de un efluente de curtiembre. El criterio para la elección de esta especie vegetal tuvo en cuenta por un lado, el hecho de que se trata de una especie recientemente descrita como nativa de la provincia de Buenos Aires (5) (Figura 1) representada por plantas herbáceas y rústicas; que se trata de plantas robustas que crecen fácilmente en zonas linderas a espejos de agua; y que además pertenecen al género *Canna*, del cual se ha reportado buena tolerancia a metales pesados con anterioridad (6).

El objetivo del trabajo fue precisamente estudiar la factibilidad de emplear a *Canna ascendens* en un proceso de fitorremediación de efluentes contentivos de cromo.

### *Parte experimental:*

En una primera etapa se logró el establecimiento y crecimiento de las plantas en cultivo hidropónico con solución nutritiva de Hoagland (Dilución 1/10), a temperatura ambiente (entre 10°C y 25°C) y con fotoperíodo de 16 horas.

Transcurrido un mes, se seleccionaron los ejemplares en estado vegetativo (10 - 15 cm de altura) y se contactaron con un medio líquido constituido por la misma solución nutritiva a la que se le incorporó cromo trivalente en la forma de un producto comercial utilizado habitualmente en curtiembre, el *CHROMOSAL B* (sulfato de cromo basificado en un 33%, conteniendo un 26% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Figura 2).

Los tratamientos incluyeron dos concentraciones del metal, 30ppm y 80ppm, y el pH de la solución se mantuvo en las 5,5 unidades por agregado de NaOH. Los experimentos se realizaron por sextuplicado y el tiempo total transcurrido fue de 18 días.

Las soluciones de contacto fueron periódicamente analizadas en cuanto a su contenido de cromo residual por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). Se incluyeron muestreos destructivos, uno a la mitad (día 8) y otro al final del ensayo.



**Figura 2:** Cultivo hidropónico de *Canna ascendens* en solución nutritiva de Hoagland conteniendo Cr(III)

Las plantas fueron cosechadas y se separaron sus partes aérea y raíz; se secaron en estufa a 60°C hasta peso constante. Las biomásas secas se digirieron entonces con una mezcla de HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrados, hasta que el último agregado de HNO<sub>3</sub> concentrado no produjo más coloración en la fase gaseosa y la solución final resultó translúcida. Los extractos se llevaron a un volumen final conocido, se filtraron con filtro de acetato de celulosa de 0,45µm de diámetro de poro y se analizaron por EAA.

#### *Resultados y discusión:*

Los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que luego de 18 días de tratamiento, se logró reducir la concentración de cromo en un **95,5 %** para las soluciones que contenían inicialmente 30 ppm y en un **85,4%** para las soluciones que contenían 80 ppm, inicialmente (**Figura 3**).

**Figura 3:** Distribución de cromo al final el ensayo

En tanto que las máximas concentraciones de metal encontradas en las plantas de *Canna ascendens*, al cabo de las dos semanas de tratamiento, fueron de 25,0 mg Cr / Kg Parte Aérea y de 3530mg Cr/ Kg Raíz para 30ppm de Cr(III) iniciales y de 221 mg Cr / Kg Parte Aérea y 10690 mg Cr / Kg Raíz, para 80ppm iniciales de Cr(III).

**Figura 4:** Evolución de la concentración de cromo

total en las plantas de *Canna ascendens* en cultivo hidropónico, al cabo de 18 días

Cabe aclarar aquí que el metal cuantificado en la raíz incluye tanto al que fue *adsorbido* como al *absorbido* por las mismas. En la **Figura 4** puede visualizarse la evolución de la concentración de cromo en función del tiempo para ambos tratamientos.

El análisis del contenido de cromo en las soluciones de contacto se llevó a cabo en un laboratorio del INTI, mediante EAA de los extractos de digestión de las soluciones sobrenadantes, para tiempo muestreado. Los resultados se incluyen en las **Figuras 5a y 5b**. Se graficaron sólo las concentraciones de aquellos sistemas que evolucionaron hasta el último día del ensayo. Como puede observarse, la mayor velocidad de desaparición de cromo se produjo durante los primeros 11 días, para *ambos* tratamientos, *independientemente* de la *concentración inicial* de cromo y el valor alcanzado corresponde a la tercera parte de su valor inicial. No obstante, al finalizar la experiencia, las concentraciones lograron bajar significativamente a 2,1ppm y 8,8ppm para los tratamientos con 30ppm y 80ppm iniciales, respectivamente.

a)

b)

**Figura 5:** Evolución temporal de la concentración de cromo total en las soluciones de contacto con las plantas de *Canna ascendens*, en cultivo hidropónico, con **a)** 30ppm y **b)** 80ppm iniciales de Cr(III)

Sin embargo, cuando se utilizó *Canna ascendens* para el tratamiento *secundario* de un efluente de curtido real (provisto por una curtiembre de la zona) no se obtuvieron resultados satisfactorios, puesto que en las pruebas realizadas se produjo la muerte de la totalidad de las plantas al cabo de dos semanas (datos incluidos en el informe anterior).

Sospechando la presencia de alguna sustancia floculante que hubiera podido interferir en el metabolismo de la planta (como los poliacrilatos, muy utilizados), se decidió simular el tratamiento primario en el laboratorio, pero utilizando sólo NaOH como coagulante. Teniendo en cuenta además que la DQO es muy alta en efluentes de este tipo, se practicó una dilución previa (1/10) del sobrenadante que situó a la concentración de cromo (III) en 100ppm, antes de contactarlo con las plantas.

Los resultados obtenidos de esta manera fueron alentadores, las concentraciones de cromo alcanzadas en las distintas partes de las plantas fueron de 2566mg/Kg<sub>Raíz</sub> y de 654mg/Kg<sub>Parte Aérea</sub>.

El hecho de que sea necesario el empleo de *agua limpia* para diluir el efluente original, transforma a esta posibilidad en “poco atractiva” para su eventual implementación.

Se deben realizar nuevos ensayos para determinar la cantidad máxima de cromo que esta especie vegetal es capaz de captar en presencia de una matriz menos agresiva, es decir, cuando se ponga en contacto con efluentes contentivos de cromo donde la concentración de las demás especies (sales inorgánicas y compuestos orgánicos) no excedan el umbral de tolerancia de la planta.

#### **Conclusiones:**

- La especie *Canna ascendens* representa una herramienta potencialmente útil para ser

empleada en procesos de fitorremediación que procuren el saneamiento de efluentes contaminados con cromo trivalente, siempre que la concentración del resto de los componentes del efluente no resulten tóxicos para la planta.

- En el caso de que el tratamiento practicado fuera secundario, debería procurarse que la concentración inicial de Cr(III) se mantenga por debajo de las 30ppm, para que el efluente una vez tratado contenga el metal dentro de los niveles permitidos de descarga a cuerpos de agua.

## II - ANÁLISIS DE METODOLOGÍAS DIVERSAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) EN EFLUENTES DE CURTIEMBRE

### *Introducción:*

De acuerdo a la última versión del manual "Standard methods for the examination of water and wastewater" (8), la "demanda química de oxígeno" se define como la cantidad de un oxidante específico (generalmente dicromato de potasio) que reacciona con la muestra en condiciones controladas. La cantidad del oxidante consumido se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno y se expresa como mg O<sub>2</sub> / L.

Tanto los componentes orgánicos como los inorgánicos de una muestra están sujetos a oxidación, aunque los orgánicos suelen predominar y revisten el mayor interés. A fin de completar la oxidación de los compuestos alifáticos de cadena larga es necesario incluir un catalizador, el ion plata (Ag<sup>+1</sup>); sin embargo esta especie forma compuestos prácticamente insolubles con los halogenuros presentes en la muestra y entonces, deja de estar disponible. Para franquear esta situación, se suele incluir al HgSO<sub>4</sub>, pues el Hg<sup>+2</sup> tiene la habilidad de unirse a estos aniones dando lugar a iones complejos, solubles y con constantes de afinidad muy elevadas, que evitan su precipitación (la estabilización de los halogenuros lograda de esta manera impide además la oxidación posterior a la que estarían sujetas estas especies por agregado del agente oxidante).

Sin embargo se debe tener en cuenta que en el caso de descargas a pluviales a cielo abierto y cuerpos de agua superficiales, existen valores límites de concentración de muchas sustancias consideradas peligrosas para la supervivencia de la vida acuática. Entre ellas, el mercurio es de las más restrictivas, siendo el nivel máximo permitido de 0,1 µg / L (expresado como mercurio total) (4), debido a su elevada toxicidad.

Existe evidencia bibliográfica (Tzen y col. (7)) sin embargo, de que el mercurio no sería capaz de mantener a los halogenuros fuera del alcance del oxidante, puesto que el complejo formado podría perder su estabilidad en las condiciones drásticas (tiempo prolongado a temperatura elevada) a las que se halla sometido

Entonces, el *reemplazo definitivo del mercurio* se convierte en un objetivo *prioritario*.

En las sales poco solubles, como es el caso de los halogenuros de plata (a 25°C, Kps = 1,8.10<sup>-10</sup>; 7,7.10<sup>-13</sup> y 8,3.10<sup>-17</sup> para AgCl, AgBr y AgI, respectivamente) la presencia en solución de alguno de los iones que forman parte de la sal, provoca que la solubilidad de la misma disminuya notablemente, en un solvente determinado. A este fenómeno se lo conoce como "efecto del ion común". Entonces, una forma alternativa de evitar la oxidación de los halogenuros presentes en una muestra, sería el agregado de un franco exceso de la sal de plata, que mantendría a los aniones precipitados y garantizaría la acción catalítica por parte de los iones Ag<sup>+</sup> excedentes.

Ahora bien, el precio de mercado (\$2814,60) del sulfato de plata, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (reactivo propuesto por la metodología estándar), supera ampliamente el correspondiente al nitrato (\$680,20) del mismo metal (AgNO<sub>3</sub>). Si se tiene en cuenta que la determinación de la DQO constituye un análisis de rutina que forma parte de la caracterización de los efluentes de curtiembre, es necesario tener en cuenta la situación anterior en la búsqueda de alternativas al proceso.

Sin embargo, la menor inercia química del "nitrato" respecto del "sulfato" sienta algunas dudas respecto a la posibilidad de emplear AgNO<sub>3</sub> en la determinación de la DQO.

Por otro lado, si en lugar de trabajar a reflujo, se empleara un sistema que permitiese retener la fase gaseosa mientras acontece la oxidación, aumentaría el punto de

ebullición de la mezcla oxidante, optimizando el proceso.

El método propuesto por Zietz, adaptado por el instituto holandés ILS-TNO Waalwijk y publicado en la revista Tecnología del Cuero por el Sr. Cantera (9) para la determinación de la DQO, utiliza exceso de  $\text{AgNO}_3$  en un sistema cerrado, sin mercurio.

Todos los efluentes de curtiembre son de naturaleza compleja y se caracterizan por poseer altas concentraciones de sales y elevados valores de su DQO.

En el presente trabajo se estudiaron las diferentes alternativas para dar solución a la determinación de la DQO de este tipo de efluentes, de una manera más amigable con el medio ambiente.

#### *Parte experimental:*

Se ensayaron dos metodologías de tratamiento a reflujo, la “estándar” (sistema abierto a la atmósfera, empleando  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , con  $\text{HgSO}_4$ ), y la propuesta por Zietz (sistema cerrado, utilizando  $\text{AgNO}_3$ , sin  $\text{HgSO}_4$ ). Para estudiar y comparar la fidelidad de ambas técnicas, se utilizó una solución patrón de biftalato de potasio con DQO conocida y reproducible (propuesta por el manual de métodos estándar), a la cual se adicionó  $\text{NaCl}$  para alcanzar las 1000ppm de iones  $\text{Cl}^-$ . La relación másica para  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$  fue de 10:1; entonces, para 50,0ml de la solución se emplearon 0,5g de la sal de mercurio.

En ambas metodologías se contacta a la muestra inicialmente con la sal de plata en medio ácido y en presencia/ausencia de la sal de mercurio, procediendo de igual manera con el blanco (agua +  $\text{NaCl}$ ). Luego se añade el reactivo oxidante (solución de dicromato de potasio) y se somete el sistema a calentamiento por dos horas para lograr la completa destrucción de la materia orgánica. Una vez que la solución alcanzó la temperatura ambiente, se titula el dicromato en exceso con sal de Mohr, en presencia de ferroína, hasta observar un cambio en el color de la solución.

El valor de la DQO se obtiene por diferencia entre los valores obtenidos para las muestras y los blancos (puede consultarse la bibliografía para la descripción de los reactores utilizados).

#### *Resultados y discusión:*

En el método estándar la determinación del punto final de la titulación fue compleja, porque el cambio de color no fue nítido. Además, el color rojizo característico del complejo formado (entre la ferroína y el ligero exceso de  $\text{Fe(II)}$ ) no se mantuvo luego de terminar la determinación analítica. El error obtenido utilizando triplicados fue del 8,3%. En la metodología propuesta por Zietz, el error resultó del 1,6% y la determinación no presentó inconvenientes.

#### *Conclusiones:*

- El método propuesto por el manual de métodos estándar *no* permite determinar con precisión la DQO de una muestra de biftalato de potasio que contenga 1g/L de cloruros. Quizás se deba a la interferencia de estos iones, que no logró evitarse por utilización de esa cantidad de la sal de mercurio.

- En adelante, se recomienda el uso de la metodología propuesta por Zietz para la determinación de la DQO de muestras que contengan  $\text{Cl}^-$  (hasta 1g/L) por considerarla suficientemente precisa y menos contaminante para el medioambiente.

### **III - ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DEL TRATAMIENTO SECUNDARIO DE UN EFLUENTE CON LODOS ACTIVADOS MEDIANTE DETERMINACIONES DE DQO**

#### *Introducción:*

Los efluentes de curtiembre reciben habitualmente un tratamiento primario que reduce significativamente la carga orgánica y la concentración de algunos contaminantes. Sin embargo, para que estos líquidos puedan ser vertidos a cursos de agua deben someterse a alguna modificación posterior que sitúe sus parámetros fisicoquímicos dentro de los límites admitidos por la legislación de cada país.

Un sistema de lodos activados es un proceso biológico empleado en el tratamiento de aguas residuales, que consiste en el desarrollo de un cultivo microbiano disperso en forma de flóculo en un depósito agitado, aireado y alimentado con el agua residual, que es capaz de metabolizar como nutrientes los contaminantes biológicos presentes en esa agua.

Para estudiar la evolución de este tipo de tratamiento en el tiempo, es preciso cuantificar una serie de parámetros entre los cuales se encuentra la DQO (\*).

El objetivo de este trabajo fue analizar la factibilidad de emplear esta metodología en el tratamiento secundario de un efluente de curtiembre, a escala de laboratorio.

(\*) El registro y análisis de el resto de los datos obtenidos se llevó a cabo por colegas que se trabajaron en colaboración con el proyecto y serán presentados a la CIC en los correspondientes informes.

#### *Parte experimental:*

Se seleccionaron dos inóculos, uno proveniente de una planta de tratamiento de residuos cloacales y otro, extraído de las inmediaciones del desagüe de la planta experimental de curtido del CITEC.

Los reactores utilizados fueron de tipo “batch”, de 500ml y 1L de capacidad. El tiempo de retención fue de 24h y se trabajó a temperatura ambiente (entre 15 °C y 20 °C). El efluente empleado se generó en el laboratorio de Ensayos Químicos del CITEC y correspondió a un líquido de ribera del tratamiento de pieles de oveja (con su pelo), que ya había recibido tratamiento primario (con alumbre de aluminio y amonio, cal, y POLIFLOC 5390), el cual fue caracterizado convenientemente.

Para que un sistema de tipo lodos activados funcione eficientemente, la concentración de la biomasa dentro del reactor debe superar cierto valor límite, de 3g/L. A fin de alcanzar dicho valor de biomasa, se procedió inicialmente (por dos semanas) a alimentar el sistema con una suspensión de leche en agua (ya que esta es rica en nutrientes). Luego se realizó el reemplazo de la suspensión con cantidades crecientes de efluente para lograr la adaptación de los microorganismos.

En cada ciclo de trabajo se determinaron los valores de DQO de los líquidos de entrada y de salida del reactor y se cuantificaron los sólidos totales y fijos presentes (la diferencia entre estas últimas cantidades es un indicativo de la biomasa presente). Esto permitió ajustar tanto la concentración de microorganismos como la DQO de la corriente de entrada, a valores constantes.

Muestra	DQO	DQO inicial	DQO final	Remoción % de DQO
<i>Leche 40g/L</i>	<b>55304</b>			
<i>Efluente</i>	<b>12488</b>			
<i>Cloacal</i>		<b>2480</b>	<b>1142</b>	<b>53,9</b>
<i>CITEC</i>		<b>2574</b>	<b>842,0</b>	<b>67,3</b>

**Tabla 1:** Valores de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de los líquidos más representativos

#### *Resultados y discusión:*

En la **Tabla 1** se exponen los valores de la DQO obtenidos para la suspensión de leche y el efluente de ribera, como así también, los valores correspondientes a los sobrenadantes de los tratamientos con lodos cloacal y CITEC, para la máxima relación de volúmenes utilizados (40%v/v).

El pH se mantuvo en el entorno de la 8 unidades durante la mayor parte del estudio, para ambos tratamientos.

#### *Conclusiones:*

- El inóculo proveniente del desagüe fue el que mejor funcionó, en cuanto a su capacidad para degradar la materia orgánica presente en la alimentación del reactor, según los datos preliminares del trabajo (descenso del 67,3% en la DQO, frente al



53,9% correspondiente al inóculo cloacal).

- Pudo observarse, sin embargo, que transcurridas varias semanas más, ambos sistemas llegan a comportarse de manera muy similar. Esto indica que dejaría de ser relevante la procedencia del inóculo, siempre que se trabaje durante intervalos de tiempo prolongados.

- Los límites de DQO para las descargas límite admisibles son de 250, 500 y 700 mgO<sub>2</sub>/L, para cuerpo de agua superficial, absorción por el suelo y colectora cloacal, respectivamente. Entonces, resulta evidente la necesidad de continuar con el estudio de las variables que afectan al sistema para aumentar la eficiencia del proceso, o bien, alternativamente, intentar algún tratamiento terciario, para reducir las DQO de los sobrenadantes, si se pretenden descartar adecuadamente.

#### IV - CARACTERIZACIÓN DE UN EFLUENTE DE CURTIEMBRE: DETERMINACIÓN DE SU CONTENIDO EN FÓSFORO

##### *Introducción:*

El fósforo está presente en aguas residuales casi totalmente bajo la forma de fosfatos. Es esencial para el crecimiento de microorganismos y puede limitar la capacidad depurativa primaria de un cuerpo de agua.

El objetivo del trabajo fue cuantificar la concentración de fósforo de un efluente de la etapa de ribera (perteneciente al proceso de curtido) que ya ha recibido un tratamiento primario (coagulación/floculación), para poder utilizarlo luego en ensayos con lodos activados.

##### *Parte experimental:*

El análisis colorimétrico que propone el manual (8), requiere que el fósforo a determinar se encuentre disuelto en una matriz libre de interferencias. Por lo tanto, el primer paso obligado es la digestión de la muestra. Existen tres metodologías para llevar a cabo esto y en este caso se empleó la mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico. La reacción se llevó a cabo en erlenmeyers con embudo de vidrio a la salida (para generar reflujo), en platina calefactora, con agitación magnética.

Luego del primer agregado de ácidos (1ml H<sub>2</sub>SO<sub>4 conc</sub> + 5ml HNO<sub>3 conc</sub>) y su posterior calentamiento, se obtuvieron como residuos una fase sólida blanca de aspecto salitroso y un sobrenadante constituido por dos fases (una acuosa, translúcida y otra amarilla, de aspecto aceitoso) (ver Figura 6)

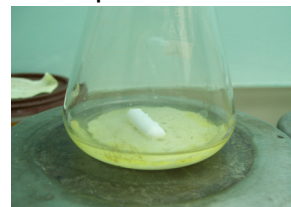


Figura 6: Efluente parcialmente digerido

Entonces, se realizó un segundo agregado, pero esta vez, procurando llevar el sistema hasta casi su sequedad. Esta vez, la totalidad de la suspensión se oscureció (carbonización del residuo) y aparecieron humos blancos de SO<sub>3</sub>. Entonces la adición de una nueva porción de HNO<sub>3 conc</sub> produjo humos pardos de NO<sub>2</sub>. Fue necesario repetir esta secuencia para lograr la digestión completa de la muestra (ausencia de humos pardos posteriores al agregado del ácido nítrico). Finalmente y para evitar la interferencia de iones Cl<sup>-</sup>, fue necesario eliminar completamente el exceso de ácido nítrico del sistema, por agregado de agua y posterior calentamiento.

La selección del método colorimétrico depende de la sensibilidad que se pretenda alcanzar en el análisis. Para concentraciones de fósforo comprendidas entre 1ppm y 20ppm, resulta idónea la "técnica del ácido vanadomolibdofosfórico", propuesta por el manual de métodos estándar (8), el cual puede consultarse para los detalles experimentales.

##### *Resultados y discusión:*

El análisis del extracto obtenido luego de la digestión indicó que la concentración de fósforo en la misma se encuentra por debajo de 1ppm.

de fósforo: curva de **Figura 7:** Determinación calibración obtenida

#### *Conclusiones:*

El dato de obtenido indica que la cantidad de fósforo presente en el efluente es insuficiente para ser empleado en el tratamiento de lodos activados. Entonces, deberá suplementarse la suspensión con algún fosfato inorgánico, antes de realizar el tratamiento biológico del mismo.

### **V - EFLUENTE DE CURTIDO: ANÁLISIS (DQO, CONTENIDO DE CROMO, BASICIDAD, pH, etc.) Y OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE SEDIMENTACIÓN**

#### *Introducción:*

En términos generales, el efluente de curtiembre está caracterizado por poseer altas concentraciones de componentes tanto orgánicos como inorgánicos. Entre estos últimos se suele encontrar el cromo, que reviste especial interés debido a la elevada toxicidad de su variante hexavalente. Si bien es cierto que sólo se utilizan sales de Cr(III) durante el proceso de curtido, la posible interconversión entre ambas formas, representa un riesgo potencial para la salud humana y el ambiente en general.

Al finalizar el proceso de curtido, el baño “agotado” aun conserva altas concentraciones de cromo trivalente (del orden de los 5g/L).

Históricamente, se han realizado esfuerzos para la recuperación del metal, que contemplan como primera etapa, la precipitación del hidróxido correspondiente por adición de agentes basificantes. Luego, la separación del sólido formado puede realizarse por decantación o filtración, constituyéndose la primera en la alternativa adecuada, desde el punto de vista económico.

Para separar el precipitado por decantación, es necesario obtener un volumen reducido del mismo en el menor tiempo posible. Bajo este aspecto, la “velocidad de sedimentación” y la “compacidad del hidróxido formado” son parámetros importantes.

Existen numerosos factores que influyen en esto, como la naturaleza del reactivo precipitante, la temperatura, la velocidad de agitación, etc.

En (10) Cantera y col. muestran los resultados obtenidos para tres basificantes: MgO, NaOH y NaCO<sub>3</sub>. Aquí se decidió estudiar el efecto de la cal comercial sobre la precipitación de Cr(III), por tratarse del reactivo más frecuentemente utilizado en las curtiembres de la zona, debido a su bajo costo.

#### *Parte experimental:*

El cálculo de la cantidad *teórica* de agente basificante necesaria para lograr la precipitación del hidróxido de cromo (III) se realiza teniendo en cuenta tanto el contenido en cromo del licor, como su basicidad (\*\*).

Se determinó la concentración de cromo total presente en el efluente de acuerdo a la norma IRAM 8802 y la basicidad, mediante la norma IRAM 8804.

(\*\*) Se define la “basicidad de una sal de cromo (III)” (o de una solución de la misma), como el porcentaje de valencias del Cr(III) ocupada por aniones oxidrilo respecto del total de valencias del Cr(III)

Se midieron los valores de DQO por la metodología de Zietz, el pH usando un pH-ímetro y se construyeron las correspondientes curvas de sedimentación.

#### *Resultados y discusión:*

De acuerdo a un análisis estequiométrico, son necesarios 14,6g de  $\text{Ca(OH)}_2$  por Kg de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para elevar 1% la basicidad de un licor de curtido.

La concentración de cromo total medida fue de 5,37g/L y la basicidad, de 26,0%. Entonces, para que todo el metal precipite, es decir, para saturar todas sus valencias con oxidrilos (lograr el 100% de basicidad) serían necesarios 5,80g de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Ahora bien, esta cantidad es útil con fines orientativos simplemente, porque como anticipó Cantera en su trabajo, es la cantidad *práctica* de basificante (su valor empírico) la que define lo que se utilizará finalmente. Siguiendo este razonamiento, a 100ml de efluente, se adicionó la cal comercial de a pequeñas fracciones, a temperatura ambiente mientras se mantenía al sistema en agitación energética (durante 30min), chequeando los valores de pH alcanzados y el volumen de sólido sedimentado (al cabo de 24h) luego de cada agregado (ver **Tabla 2**)

	Sin cal	+ 0,25g cal	+0,75g cal	+1,25g cal
pH	4 - 5	5	8 - 9	10
V sedimentado / ml	-	10	28	30

**Tabla 2:** Tratamiento 100 ml de efluente de curtido (completo) con cal comercial

Debido al carácter anfótero del cromo (III), no es recomendable exceder el valor de pH más allá de las 9 unidades, para evitar su redisolución. Por este motivo, se decidió dar por finalizado el ensayo aquí.

Los resultados parecen indicar que serían necesarios alrededor de 7,5g/L de cal para que el Cr(III) presente precipite completamente.

Por otro lado, la curtiembre que nos proveyó el efluente informó que la masa de cal comercial que utiliza habitualmente es de 20g/L, para lograr el mismo efecto.

Esta diferencia tan importante se debe sin dudas al factor “escalado”, puesto que las condiciones fluidodinámicas son muy distintas en los dos casos.

Se pensó sin embargo en continuar con los ensayos, para establecer, a nivel comparativo, cuáles serían las mejores condiciones de trabajo.

El efluente de curtido a “boca de fulón” presenta sólidos en suspensión, que son removidos por la empresa antes de iniciar el tratamiento con cal. Entonces, se decidió continuar el estudio realizando una filtración por vacío del efluente de manera previa.

Se estudiaron las curvas de sedimentación para dos tipos de los sistemas, uno constituidos por el efluente sin filtrar y otro por el efluente filtrado por vacío, a los cuales se les añadió cal, a temperatura ambiente de (21-22)°C. Se incluyeron duplicados. Las variables ensayadas fueron el tiempo de agitación (30 y 60min) y el agregado de reactivo (en 1 y 3 etapas). Sólo los tratamientos donde estaba presente el efluente filtrado pudieron visualizarse correctamente, pues la interfase fue nítida en todo momento. Aquí se exponen los resultados obtenidos para esta variante (**Figuras 8a y 8b**)

**Figuras 8a:** Curvas de sedimentación con cal comercial, para 30 minutos de contacto

Las curvas de sedimentación presentan tres zonas (**10**), la primera (caída lineal) corresponde a la sedimentación, propiamente dicha, la segunda es de transición y la tercera es de compresión. En cada gráfico se incluyó la ecuación de la recta

correspondiente a la zona lineal, para poder extraer conclusiones.

**Figuras 8b:** Curvas de sedimentación con cal comercial, para 60 minutos de contacto

En la **Tabla 3** se registraron los volúmenes de sólidos sedimentados al final del ensayo, además de los valores de pH de las soluciones sobrenadantes.

Tratamiento	1 - 30	3 - 30	1 - 60	3 - 60
V sedimentado / ml	25,0 ; 24,5	23,0 ; 23,0	21,0 ; 20,5	21,0 ; 21,0
pH final	7,177 ; 7,139	8,131 ; 8,229	7,949 ; 7,911	8,555 ; 8,485
<DQO> sin filtrar	6822	6906	7238	7405
<DQO> filtrada	5075	5242	5242	5325

**Tabla 3:** Volumen de sólido sedimentado, pH y DQO del sobrenadante, al finalizar el ensayo

Se midieron además los valores de la DQO del efluente original y del filtrado por vacío y fueron de 11225 mgO<sub>2</sub>/L y de 8946 mgO<sub>2</sub>/L, respectivamente. Esto indica que el aporte de los restos de colágeno y las grasas representan el 20% de la DQO global del efluente que sale de la boca del fulón.

#### **Conclusiones:**

- Fraccionar el agregado de cal al efluente produjo un aumento del 29% en la velocidad de sedimentación del hidróxido de cromo (III), y una mejora del 6% en la compacidad del sólido formado, cuando el tiempo de agitación fue de 30 minutos.
- Se esperaba que la adición del reactivo en tres etapas optimizara el proceso, independientemente de los tiempos de agitación, particularmente si se tiene en cuenta de que se trata de un contacto heterogéneo, y que el Ca(OH)<sub>2</sub> es sólo parcialmente soluble en agua (Kps, a 25°C = 5,5.10<sup>-6</sup>). Pero esto no fue así, cuando la agitación tuvo lugar por 60 minutos, la separación entre las fases (sobrenadante y precipitado) no fue nítida y, la velocidad de sedimentación se mantuvo. Para este tiempo de contacto en agitación sin embargo, se logró una mayor compacidad del sólido que en el caso de los 30 minutos.
- El agregado de la cal en tres etapas por un lado, y utilizar el mayor tiempo de contacto en agitación por el otro, conducen a valores de pH mayores en la solución final.
- El descenso en las DQO de los sobrenadantes respecto al valor registrado para cada variante del efluente de partida (en promedio, -37% sin filtrar y -42% filtrado) indica que, cuando precipita el Cr(III), lo hace de manera conjunta con materia orgánica y resulta interesante tenerlo en cuenta cuando se planea una estrategia remediativa.

## **VI - MEDIDAS DE DQO EN MUESTRAS DE UN CURSO DE AGUA SUPERFICIAL**

En el marco de un proyecto de investigación que se está llevando a cabo en la Universidad Nacional Arturo Jauretche se realizaron determinaciones de DQO en

muestras remitidas provenientes de un arroyo del partido de Florencia Varela. Para analizar las muestras colectadas, teniendo en cuenta sus presumiblemente bajos valores de las DQO, se tomaron volúmenes de mayor tamaño (un orden de magnitud) y se diluyeron los reactivos empleados, como está contemplado en el manual de métodos estándar.

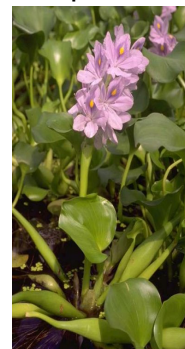
Los resultados (valores de DQO promedio próximos a 10mgO<sub>2</sub>/L) guardaron relación directa con el resto de las características de los puntos de muestreo; es decir, fueron mayores en aquellos puntos más cercanos a las desembocaduras de las aguas de desecho de las quintas con cultivos del lugar.

## VII - FITOEXTRACCIÓN DE CROMO EMPLEANDO *Eichhornia crassipes*

### Introducción:

*Eichhornia crassipes* es una planta acuática perenne, de flotación libre; con tallo vegetativo sumamente corto, hojas en rosetas ascendentes y extendidas que crecen agrupadas. Sobresalen sus flores vistosas color azul claro; de raíces esponjosas en forma de cabellera (**Figura 9**).

Se reproduce en forma vegetativa y por semillas, motivo que la convierte en algunos casos, en una planta invasora. Habita en cuerpos de agua dulce y las bajas temperaturas afectan su crecimiento al igual que la alta salinidad.



**Figura 9:** *Eichhornia crassipes* creciendo en su hábitat natural

El uso de *Eichhornia crassipes* para la fitoextracción de metales pesados ya ha sido reportado con éxito por diferentes investigadores (**11,12,13**). En el presente trabajo se investigó la posibilidad de emplearla en el tratamiento secundario de un efluente de curtido conteniendo cromo trivalente.

### Parte experimental:

El efluente de curtido fue abastecido por una curtiembre de la zona. Se trataron 2 L del mismo con cal comercial a razón de 20g/L, durante 30 minutos. Luego de 24h, se extrajo el sobrenadante para utilizarlo en la experiencia.

Inicialmente se seleccionaron ejemplares de *Eichhornia crassipes* de tamaño mediano (pesos frescos de entre 40g y 60g) y se los contactó con solución nutritiva de Hoagland (**14**) (Dilución 1/10) por dos semanas. Luego se reemplazó la solución por el efluente utilizando recipientes de plástico de 600ml de capacidad.

A fin de evaluar el efecto de la aireación sobre la tolerancia y la captación del metal, se suministró aire sólo a la mitad de los sistemas.

Se midieron los valores de pH (utilizando un pH-ímetro Mettler Toledo GmbH 8603) y la concentración de cromo total (norma IRAM 8802) al inicio y al final de la experiencia.

Se trabajó a temperatura ambiente (entre los 5 °C y los 15 °C).

### Resultados y discusión:

La concentración de cromo total inicial fue de 183ppm, determinado de acuerdo a la norma IRAM 8802; el valor de la DQO fue de 5075 mgO<sub>2</sub>/L y su conductividad, de 93,5mS. La variación en los parámetros medidos se observan en la **Tabla 4**.

Tratamiento	pH inicial	pH final	[Cromo Total] inicial (ppm)	Cromo Total] final (ppm)
Sin aireación	6,51; 6,44	7,16; 6,95	183	131 ; 180
Con aireación	6,43; 6,41	7,96; 8,09	183	82,8 ; 88,3

**Tabla 4:** Valores de pH inicial y final, y concentración de cromo total al final de la experiencia

Las plantas sólo sobrevivieron 7 días, el deterioro fue más vertiginoso cuando la aireación estuvo ausente.

La concentración de cromo disminuyó en los dos tratamientos, pero fue más significativa en los sistemas que estuvieron aireados (53% frente al 15%, sin aireación); esto puede observarse en la Figura 10 y en la Tabla 4.



Figura 10: Soluciones de contacto luego del tratamiento

El pH se mantuvo cuando las plantas no recibieron aporte extra de oxígeno; en el otro caso, el pH aumentó una unidad.

#### Conclusiones:

- En las condiciones ensayadas, las plantas de *Eichhornia crassipes* lograron captar más del 50% del cromo total presente en el efluente de partida, en los sistemas con aireación.
- La estrategia remediativa deberá contemplar la disposición final de la biomasa contaminada al término del tratamiento porque las plantas no sobrevivieron.

### VIII – CULTIVO HIDROPÓNICO DE *Eichhornia crassipes* COMO TRATAMIENTO TERCIARIO DE UN EFLUENTE GLOBAL DE CURTIEMBRE

En este caso se empleó *Eichhornia crassipes* para el tratamiento de un efluente global de curtiembre, que ya había sido sometido a un tratamiento primario y otro secundario con lodos activados.

El ensayo tuvo lugar a temperatura ambiente (entre 5 °C y 10 °C ). Se prestó especial atención a la carga orgánica presente antes y después del tratamiento con las plantas.

Las medidas de las DQO efectuadas fueron de (797,2; 439,8 y 257,1) mgO<sub>2</sub>/L para el efluente sin tratar, y el sobrenadante sin aireación y con aireación luego del ensayo, respectivamente.

Se midió además la conductividad del efluente global y resultó ser de 16,3mS.

La presencia de las plantas favoreció la disminución de la DQO del efluente un 44,8% y un 67,7% cuando estas se pusieron en contacto con el mismo sin y con aireación, respectivamente y en el término de una semana.

Una vez transcurrido el tiempo previsto, todas las plantas evidenciaron síntomas de estrés (pérdida de color y de turgencia), pero el aspecto general de las mismas no distaba mucho del que exhibían aquellas consideradas “blanco” (en contacto con solución nutritiva). Esto se debe probablemente a que, como ya se anticipó en la Introducción del trabajo, esta planta no resiste valores bajos de temperaturas para su crecimiento; entonces, este sería el factor que las afectó y deberá ser tenido en cuenta en lo sucesivo.

Puede concluirse que *Eichhornia crassipes* resultó útil para el tratamiento terciario de este tipo de efluente porque logró situar al valor de la DQO dentro de los límites permitidos. Como el estado de las plantas no fue el óptimo, debería estudiarse la posibilidad de repetir el ensayo en un rango de temperaturas mayor, donde esté garantizada la supervivencia de las mismas.

#### Bibliografía:

- (1) Garbisu C., Alkorta I. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology*, 77, 229-236, 2001.
- (2) Raskin I. and Ensley B.D. (eds). *Phytoremediation of toxic metals*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2000.
- (3) Shanker A.K., Venkateswarlu B. Chromium: Environmental Pollution, Health Effects and Mode of Action. *Encyclopedia of Environmental Health*, 650-659, 2011.
- (4) Anexo II: Parámetros de la calidad de las descargas límite admisibles. Resolución N° 336/2003. Autoridad del agua. Buenos Aires, 2003.

- (5) Ciciarelli M.M. *Canna ascendens* (Cannaceae), una nueva especie de la provincia de Buenos Aires y comentarios sobre otras especies argentinas de este género. *Darwiniana* 45(2), 188-200, 2007.
- (6) Yadav A.K., Abbasi R., Kumar N., Satya S., Sreekrishnan T.R. Mishra B.K. The removal of heavy metals in wetland microcosms: Effects of bed depth plant species, and metal mobility. *Chemical Engineering Journal*, 501-507, 2012.
- (7) Jau-Hwan Tzeng and Shioh-Ching Chen. Preliminary silver chloride separation for chemical oxygen demand analysis in saline water samples. *Journal of Chinese Institute of Environmental Engineering*, vol. 3, No 4, pp. 237-240 (1993).
- (8) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012).
- (9) Cantera C.S. Un método de análisis para el parámetro demanda química de oxígeno. *Tecnología del cuero*, vol.5, No 20, pp. 69-70 (1994).
- (10) Cantera C., Angelinetti A., Sofia A. Precipitación y reutilización de cromo residual en curtiembre. *Publicación INTI No 131*.
- (11) Odjegba V.J., Fasidi I.O. Phytoremediation of heavy metals by *Eichhornia crassipes*. *The Environmentalist*, Volume 27, Issue 3, pp 349-355 (2007).
- (12) Mishra V.K., Tripathi B.D. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology* 99 pp 7091-7097 (2008)
- (13) Lofrano G., Meriç S., Zenginc G.E., Orhonc D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of the Total Environment* vol 461-462 pp 265-281 (2013).
- (14) "The water culture method for growing plants without soil" D.R. Hoagland, D.I. Arnon (1953). California Agricultural Experimental Station University, Circular 347, Berkeley, California.

## 8. OTRAS ACTIVIDADES

### 8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, ETC.

Transformando un residuo sólido en un sub-producto útil para el proceso de ribera. B.Galarza, M. L. Garro, C. Gortari, A. Bonfranceschi, R. Hours, C. Cantera. *Journal of AQEIC*, Vol 65, 49-55. Nro. 2. 2014.

Application of proteases of wheat bran as a bating agent for goat leather processing. J. Martegani, G. Mazzilli, N. Scelsio, A. Bonfranceschi Barros, A. Markán and L. M. I. López. *Proceeding of the 10th AICLST*. 2014.

Fitorremediación de cromo empleando *Canna Ascendens Ciciarelli* en cultivo hidropónico. Bonfranceschi Barros A., Ciciarelli M. M., Galarza B. C., Makán J. A., López L. M. I. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, Vol. 101, 1-2 January- December 2014 (ISSN 1852-1207).

Curtición de piel de cabra empleando afrecho de trigo en la etapa de purgado. Análisis enzimático, microscópico y físico-mecánico. Martegani J., Mazzilli G., Núñez G., Scola M., Esterelles G., Scelsio N., Bonfranceschi Barros A., Markán A. y López L. *Tecnología del Cuero*, Vol 25, 9-13. Nro. 88. 2015.

### 8.2 CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC

"Tecnología del Cuero: Obtención de semiterminados" (modalidad teórico-práctica). A cargo del Sr. José Martegani (Coordinador de la Unidad Técnica de Servicios a Terceros y Responsable de la Planta Experimental). Duración: 20hs, bimestral. CITECMIC. M. B. Gonnet, mayo de 2014.

### 8.3 ASISTENCIA A REUNIONES CIENTÍFICAS/TECNOLÓGICAS, ETC.

Congreso Internacional de Residuos. Carácter de participación: Asistente. La Plata, 24 al 26 de abril de 2014.

30° Congreso Argentino de Química. Presentación del póster: "Fitorremediación de cromo en cultivo hidropónico de *Canna ascendens*". Ciudad Autónoma de Buenos Aires: 22, 23 y 24 de octubre de 2014.

10th Asian International Conference on Leather Science and Technology. "Application of Proteases of Wheat Bran as a Bating Agent for Goat Leather Processing". Okayama, Japón, 23 al 26 de noviembre de 2014.

## **9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERÍODO**

Jefe de Trabajos Prácticos de la Cátedra de Introducción a la Química y Química General de la Facultad de Ciencias Exactas, de la Universidad Nacional de La Plata.

## **10. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TÍTULOS ANTERIORES**

Participé activamente en el montaje de un cuarto de cultivo de vegetales (invernáculo) en el CITEC.

Realicé ensayos a terceros de determinación del contenido en taninos de frutos secos de la zona norte de nuestro país, así como de su eventual poder curtiente de pieles (ensayos utilizando PPC , en la modalidad “shaker”).

Debo aclarar que incluí aquí esta información, debido a no me fue posible contar con la identidad de las semillas testeadas, por el carácter confidencial del informe realizado.

Soy integrante del Proyecto de Extensión “La Ciencia también es cosa de chicos”. Desde 2014 y hasta la actualidad. Proyecto aprobado y subsidiado por la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.