

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA EL MANEJO DE LOS
RESIDUOS LÍQUIDOS GENERADOS EN LA ETAPA DE CURTIDO
DE UNA CURTIEMBRE**

Tutores:

Ing. José F. Fernández D.

Ing. María E. Rincones

Trabajo de grado presentado a la
ilustre Universidad Central de
Venezuela para optar al título de
Ingeniero Químico, por las:

Br. Eylon Y. Contreras E. y

Br. Jenny C. Orfao O.

Caracas, Abril de 2004



Facultad de Ingeniería



Universidad Central de Venezuela

ACTA MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado de las Bachilleres *Eylen Yadira Conteras Echeverria, CI: 14.045.526* y *Jenny Carolina Orfao Orfao, CI: 14.728.834*, cuyo título es "ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA EL MANEJO DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS GENERADOS EN LA ETAPA DE CURTIDO DE UNA CURTIEMBRE" queremos dejar constancia del nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible en estos casos: **Veinte puntos (20)**.

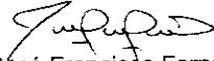
Así mismo, hemos decidido concederle **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado con la aplicación del concepto de Producción Limpia a la etapa de curtido de la industria curtiembre, así como por los aportes en la interpretación de los resultados en los ensayos de Demanda Química de Oxígeno (DQO) para muestras con alto contenido de cromo, lo cual también aplica a efluentes líquidos que contengan material inorgánico capaz de reaccionar con el oxidante empleado en dicha prueba.

Dado en Caracas, a los cuatro días del mes de mayo del año dos mil cuatro.

Prof. José Angel Sorrentino
Jurado Principal

Prof. Eudoro López
Jurado Principal

Prof. María Esperanza Rincones
Tutor Académico


Prof. José Francisco Fernández
Tutor Académico

"Hacia los 50^o Aniversario del Aula Magna de la UCV"

Caracas, 04 de mayo de 2004

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres Eylon Contreras y Jenny Orfao, titulado:

**ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA EL MANEJO DE LOS RESIDUOS
LÍQUIDOS GENERADOS EN LA ETAPA DE CURTIDO DE UNA
CURTIEMBRE**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO.**

Prof. José A. Sorrentino
Jurado

Prof. Eudoro López
Jurado

Prof. José F. Fernández
Tutor

Prof. María E. Rincones
Tutor

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darnos las fuerzas suficientes para seguir adelante y poder culminar este trabajo, a pesar de todos los inconvenientes presentados.

A nuestras familias, por brindarnos el apoyo necesario para la realización de este trabajo.

A mi mamá, María Lourdes Orfao, que a pesar de no estar presente siempre nos apoyó donde quiera que esté.

A la pandilla de los siete, por darnos el apoyo mutuo necesario durante los primeros días de trabajo.

A la profesora María Rincones y al profesor José Francisco Fernández, tutores de este Trabajo Especial de Grado, por tener la paciencia necesaria para soportarnos.

A la tenería “El Puma C.A.” por haber prestado sus instalaciones para la realización de este Trabajo Especial de Grado, y en especial al Sr. Ignacio y Antonio por la colaboración prestada.

A la Sra. Rosalba por recibirnos en su casa y permitir que trabajáramos en su empresa.

Al personal de la Planta Experimental de Tratamiento de Aguas (PETA) de la Universidad Central de Venezuela, en especial a la profesora Rosario por ayudar a realizar este trabajo y a Alejandro por tenernos tanta paciencia.

Al profesor Carmelo Bolívar por brindarnos su colaboración y conocimientos.

A nuestros amigos Rafito, Tibaire, Kenizay, Rosbell, Claudia, Nayar, Crisbel, Isis, Alejandrino, Anndy, Mickael, Olmo por estar siempre presentes en el transcurso de esta carrera y escuchar y soportar nuestras crisis cuando las cosas no se daban como queríamos. A todas aquellas personas que de una u otra forma nos ayudaron a culminar la carrera y estuvieron presentes en los momentos más difíciles.

Contreras E., Eylen Y. y Orfao O., Jenny C.

ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA EL MANEJO DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS GENERADOS EN LA ETAPA DE CURTIDO DE UNA CURTIEMBRE.

Tutores: Fernández, José y Rincones, María. Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, 170 p.

Palabras Claves: piel, cromo, cuero, curtido, contaminación, residuos, minimización de residuos, reducción, reciclaje, tratamiento.

Resumen: Desde el punto de vista ambiental, el rubro curtiembre siempre ha sido considerado como una industria contaminante neta, sin tener en cuenta que aprovecha un subproducto altamente putrescible y de biodegradación lenta, como lo es la piel del animal sacrificado. Ahora bien, es cierto que el proceso de curtición genera una importante carga contaminante, sin embargo, tomando las medidas y precauciones necesarias, ésta puede contrarrestarse adecuadamente.

La mayoría de las curtiembres, debido a la situación económica y ambiental no ven con optimismo los cambios que se puedan sugerir a su proceso de producción, mucho menos si estos conllevan algún tipo de inversión. Sin embargo, un buen manejo integral de sus residuos, puede además de reducir o eliminar la generación de residuos al ambiente, permitir ahorros en insumos y aumentar la productividad de la empresa.

En este documento se describen de forma simple las medidas que se pueden tomar para prevenir o disminuir la contaminación generada en la etapa de curtido, bajo el enfoque de producción limpia, en las instalaciones de la tenería "El Puma" C.A.. Estas alternativas en su mayoría son de fácil aplicación y más aún, producen reducciones en los costos y mejoras productivas.

En primer lugar, con el fin de disminuir la generación de residuos se procedió a evaluar las operaciones que se llevan a cabo en la empresa; con ello se logró identificar las principales fuentes de generación y las operaciones que generaban pérdidas de insumos. Se establecieron una serie de alternativas o recomendaciones destinadas a evitar estas pérdidas y disminuir el consumo de agua, lográndose con estas un ahorro neto de aproximadamente un millón de bolívares al año.

Se evaluó la reducción en el consumo de sales de cromo en un equipo a escala de laboratorio, donde se encontró que la dosis mínima más favorable de sal de cromo para llevar a cabo el proceso es de 5,4% con base al peso de la piel fresca, produciéndose un ahorro de 10 % en sal de cromo con respecto al valor convencionalmente usado en tenerías.

Durante la realización de los análisis para determinar la demanda química de oxígeno y la demanda bioquímica de oxígeno se observó que la presencia del cromo en el efluente ejerce interferencia en la realización de los análisis, ya que el cromo consume el dicromato que se emplea para determinar dichos parámetros por lo que los valores obtenidos no son realmente los que se deben reportar en la caracterización, sino que se debe determinar por estequiometría la cantidad de oxígeno que consume el cromo para oxidarse a su forma hexavalente y de esta forma determinar correctamente la cantidad de oxígeno consumida para degradar la materia orgánica que se encuentra en el efluente.

Luego, se efectuaron ciclos del agua residual del proceso de curtido, obteniéndose resultados desfavorables en la calidad del cuero cuando el piquelado se realizó en el baño reciclado; por lo que se procedió a probar el ciclo de los baños de piquelado y curtido por separado. De esta forma se obtuvieron mejores resultados en la calidad del cuero y un ahorro en sal de cromo, cloruro de sodio y agua del 6,2, 53 y 26 % respectivamente. Sin embargo, esta alternativa requiere modificaciones del proceso productivo, como lo es no realizar el curtido en el mismo baño de piquelado, lo que requiere de instalaciones para almacenar el baño de piquelado y curtido por separado. Debido a que en esta investigación no se planteó realizar modificaciones al proceso productivo, esta alternativa queda descartada a los fines de esta evaluación.

Seguidamente, con la finalidad de recuperar y reusar el cromo no combinado contenido en el baño de curtido se procedió a precipitar el mismo, mediante la adición de un agente precipitante. Se probaron tres agentes, los cuales fueron óxido de magnesio, óxido de calcio e hidróxido de sodio. Se encontraron resultados favorables, logrando porcentajes de recuperación de sal de cromo desde 67% hasta 92%. Los agentes precipitantes fueron evaluados técnica, económica y ambientalmente, resultando el óxido de calcio el mejor, dado que se obtiene un porcentaje de recuperación del 84%, es el más económico y es empleado actualmente en la empresa, por lo que se encuentra disponible. Además, se logra una disminución del contenido de cromo en el efluente residual del 92%. La recuperación del cromo permite ahorrar más de cuatro millones de bolívares al año.

Por otra parte, también existen soluciones a los problemas producidos por los desechos generados al final del proceso, es decir las denominadas "end of pipe", si bien estas soluciones requieren de mayor inversión y asesoría técnica especializada, no por ello deben ser consideradas como una barrera para continuar la actividad.

Las alternativas de tratamiento evaluadas fueron ósmosis inversa, adsorción química e intercambio iónico; todas ellas fueron evaluadas desde el punto de

vista técnico de acuerdo con la información suministrada por la bibliografía, obteniéndose que estas alternativas constituyen parte del tratamiento que se le debe dar al efluente residual de la etapa de curtido, pero ninguna por sí sola logra disminuir el contenido de cromo a los niveles requeridos. El sistema de ósmosis inversa no puede tratar directamente el efluente residual de la etapa de curtido debido a las características de las membranas. El sistema de adsorción requiere que el efluente sea previamente precipitado y redisoluto para que la resina funcione eficientemente, además no se tiene información sobre la posible regeneración de la resina. El sistema de intercambio iónico estudiado, luego de tratar el efluente requiere que él mismo sea enviado a una planta de tratamiento para alcanzar concentraciones de cromo permisibles por las normativas ambientales y los caudales que maneja son elevados ($10 \text{ m}^3/\text{d}$).

Actualmente, el tratamiento que se le da al cromo contenido en las aguas residuales, consiste en la precipitación química del cromo sin redisolución, por lo que el cromo queda retenido en los lodos de la planta de tratamiento alcanzando un valor de 12.667 mg/Kg , lo que sobrepasa los niveles permitidos de 50 mg/Kg ; valores que indican que se traslada el problema de contaminación del medio líquido al sólido.

Luego de aplicar las medidas de reducción y reciclaje, la alternativa de tratamiento actual, debe ser evaluada y mejorada con el fin de aprovechar al máximo las instalaciones existentes en la planta de tratamiento y precipitar el cromo contenido en las aguas residuales, para así cumplir con las normativas ambientales.

Los resultados obtenidos permiten concluir que las propuestas evaluadas, conducen a una disminución mayor al 92% del cromo vertido al ambiente; así como también, un ahorro significativo en la utilización de sales de cromo en el proceso de curtido de pieles. Cabe destacar que los ahorros económicos calculados no toman en cuenta el ahorro obtenido en la planta de tratamiento de aguas al disminuir la cantidad de cromo a tratar y por ende la disminución de productos químicos para el tratamiento, por lo que el ahorro a obtener será mayor que el aquí presentado.

Finalmente, se recomienda a la tenería "El Puma C.A." adoptar las medidas señaladas en este documento con el fin de mejorar su imagen ante la comunidad, cumplir con la normativa ambiental, seguir apoyando a otros sectores productivos, y en síntesis, retomar un desarrollo de la actividad en forma ambientalmente sustentable.

ÍNDICE GENERAL

<i>Contenido</i>	<i>Pág.</i>
LISTA DE TABLAS	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XI
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
I.1.- Definición y planteamiento del problema.....	4
I.2.- Antecedentes.....	7
I.3.- Objetivos.....	11
CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	12
II.1.- El cuero.....	13
II.2.- La piel.....	14
II.3.- Descripción del proceso productivo en las tenerías.....	17
II.4.- Curtición al cromo.....	29
II.4.1.- Aspectos fundamentales de las operaciones de piquelado y curtido.....	29
II.4.2.-Química de las sales de cromo.....	41
II.4.3.- El cromo y su problemática.....	42
II.4.4.- Residuos generados en la etapa de curtido.....	44
II.5.- Producción limpia.....	45
II.6.- Actividades para la " Minimización de Residuos ".....	49
II.6.1.- Alternativas para la reducción de la cantidad de cromo en	

las aguas residuales.....	51
II.6.2.- Alternativas para el reciclaje del cromo sin combinar contenido en las aguas residuales.....	55
II.6.3.- Alternativas para el tratamiento de las aguas residuales con alto contenido de cromo.....	59
CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO.....	65
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	82
IV.1.- Características de la empresa.....	83
IV.2.- Proceso productivo de la tenería " El Puma C.A.".....	87
IV.3.- Balance de masa de la etapa de curtido.....	93
IV.4.- Evaluación de las alternativas para la reducción del contenido de cromo en las aguas residuales.....	97
IV.4.1.- Implementación de las buenas prácticas de operación.....	97
IV.4.2.- Cambios en la materia prima o en la tecnología del proceso.....	109
IV.5.- Evaluación de las alternativas para el reuso del cromo sin combinar contenido en las aguas residuales.....	122
IV.5.1.- Reuso directo de las aguas residuales de la etapa de curtido.....	122
IV.5.2.- Reuso por separado del agua residual de piquelado y de curtido.....	123
IV.5.3.- Reuso del cromo recuperado por precipitación química.....	124

IV.6.- Evaluación de las alternativas para el tratamiento de las aguas residuales con alto contenido de cromo.....	133
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES.....	140
CAPÍTULOVI: RECOMENDACIONES.....	145
CAPÍTULO VII: BIBLIOGRAFÍA.....	148
CAPÍTULO VIII: ANEXOS.....	153
ANEXO N° 1: Diversos ángulos del botal experimental.....	154
ANEXO N° 2: Cálculos tipo.....	155
ANEXO N° 3: Precios de los productos químicos.....	165
ANEXO N° 4: Datos experimentales de las pruebas de reducción.....	166
ANEXO N° 5: Datos experimentales de las pruebas de reuso directo del baño de curtido.....	167
ANEXO N° 6: Precios de los agentes precipitantes.....	169
ANEXO N° 7: Hoja de especificación de la sal de cromo.....	170

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla N°</i>	<i>Pág.</i>
1 Temperatura de encogimiento de la piel (sin curtir y curtida).....	40
2 Composición típica de los efluentes combinados no tratados de dos curtiembres venezolanas.....	46
3 Cuadro comparativo del reuso directo.....	56
4 Cuadro comparativo del reuso indirecto.....	59
5 Datos empleados en el balance de masa.....	68
6 Parámetros analíticos a determinar en la caracterización.....	69
7 Variables involucradas en las pruebas de minimización.....	71
8 Condiciones de las pruebas de reducción.....	73
9 Condiciones de las pruebas de reuso directo.....	77
10 Condiciones de las pruebas de recuperación y reuso.....	79
11 Resumen comparativo de los lodos de la tenería “El Puma C.A.”.....	87
12 Descripción del proceso productivo de la tenería “El Puma C.A.”.....	88
13 Balance de masa de la etapa de curtido.....	95
14 Caracterización del efluente residual de la etapa de curtido de la tenería “El Puma C.A.”.....	96
15 Conjunto de medidas para mejorar la etapa de curtido.....	106
16 Evaluación económica de las buenas prácticas de operación.....	107
17 Aumento de la temperatura durante la curtición.....	110

18 Efecto del tiempo de curtido en la concentración de cromo (III) en el agua residual.....	112
19 Efecto de la forma de dosificar la sal de cromo en la concentración de cromo (III) en el agua residual a través del tiempo.....	113
20 Concentración de cromo (III) en el efluente residual de la etapa de curtido disminuyendo la cantidad de sal de cromo.....	116
21 Evaluación de las alternativas para la reducción del contenido de cromo.....	119
22 Balance de masa de la etapa de curtido después de la implementación de las medidas de reducción en la fuente.....	121
23 Contenido de cromo en el efluente residual de curtido.....	123
24 Precipitación química del cromo con diversos agentes precipitantes.....	125
25 Disolución con ácido sulfúrico.....	125
26 Comparación de las características del efluente residual con y sin el tratamiento de precipitación química.....	131
27 Evaluación económica de la alternativa de recuperación/reuso del cromo sin combinar contenido en el efluente residual.....	132
28 Resumen de las alternativas a aplicar en la tenería “El Puma” C.A.....	139

LISTA DE FIGURAS

<i>FIGURA N°</i>	<i>Pág.</i>
1 Estructura general de la piel animal.....	15
2 Reacción de reticulación entre la piel y el curtiente.....	24
3 Diagrama de bloques de las operaciones y procesos en una industria curtiembre.....	30
4 Efecto de la temperatura en el piquelado.....	32
5 Efecto de la concentración de la sal de cromo sobre el óxido de cromo fijado a la piel.....	36
6 Complejo aniónico de la sal de cromo.....	39
7 Complejo catiónico de la sal de cromo.....	39
8 Esquema de las alternativas para el reciclado directo del cromo.....	55
9 Esquema de las alternativas para el reciclado indirecto del cromo.....	58
10 Esquema metodológico.....	81
11 Equipo donde se realizan los procesos de ribera y curtido.....	84
12 Tipos de descarga del botal.....	85
13 Botal de madera para la recurtición y el teñido.....	85
14 Esquema de la etapa de curtido.....	93
15 Dosificación del ácido durante el piquelado.....	98
16 Sistema de reciclado de los botales.....	99

17 Pérdidas de productos químicos.....	100
18 Condiciones de almacenamiento de la sal de cromo.....	101
19 Descarga de las pieles curtidas.....	102
20 Diseño del recipiente para la descarga del cuero wet-blue.....	103
21 Lavado de los pisos.....	105
22 Concentración de cromo (III) vs. tiempo.....	114
23 Esquema del Balance de masa de la etapa de curtido después de la implementación de las medidas de reducción en la fuente.....	120
24 Diferencias obtenidas en el cuero empleando el baño reciclado de piquelado y curtido.....	124
25 Comparación entre los efluentes obtenidos de la precipitación química y el efluente residual de la etapa de curtido.....	127
26 Lodos formados durante la precipitación química.....	127
27 Licores de sulfato de cromo obtenidos con cada agente precipitante.....	128
28 Esquema de flujo del sistema de precipitación química del cromo.....	129
29 Esquema de la recuperación del cromo contenido en el efluente residual de la etapa de curtido.....	130
30 Esquema de flujo del sistema de ósmosis inversa.....	134
31 Esquema de flujo de la unidad de adsorción con AGP.....	135
32 Esquema de flujo del proceso IERECHROM®.....	137

INTRODUCCIÓN

La mayoría de las operaciones a las que se somete una piel para transformarla en un producto noble, que sirva para vestir o calzarse se realiza en medio acuoso. Desde siempre el agua ha sido una de las preocupaciones de los fabricantes de cuero, pero actualmente debido a los posibles problemas para obtener los caudales y calidades necesarias se añaden los derivados de su posterior vertido, bien sea en cauces naturales o en vertederos más o menos controlados.

Las curtiembres son reconocidas mundialmente entre las industrias más contaminantes, debido a que la gran mayoría de ellas utiliza métodos y procedimientos rudimentarios en su operación, propiciando de esta forma un deterioro en el ambiente. Se utilizan sales de cromo en el proceso de curtición, ya que éstas proporcionan mejores características al cuero, más resistencia, mayor durabilidad y además evita la putrefacción con el agua. No obstante, el cromo es un metal altamente peligroso, el cual tiene efectos nocivos para la salud y el ecosistema.

A su vez, la fabricación del cuero se caracteriza por el gran volumen de descarga de sus efluentes líquidos y de residuos sólidos, además sus aguas residuales tienen una composición muy compleja que varía según el programa de fabricación de la industria y de la materia prima empleada. La presencia de un alto contenido de cromo en los efluentes de esta industria ha motivado la preocupación de los investigadores, por los efectos tóxicos que ocasiona al ecosistema y ha acrecentado la búsqueda de métodos efectivos para la recuperación del cromo y su reutilización.

Una de las alternativas que se ofrecen para resolver los problemas mencionados es la implantación de tecnologías más limpias, por medio de las cuales se minimicen la generación de residuos, gasto de agua y consumo

de energía, y los residuos se estabilicen para posteriormente ser asimilados por la naturaleza.

Este trabajo permite establecer los lineamientos que hacen posible la adecuación ambiental de la etapa de curtido del proceso productivo de una curtiembre; a través del estudio y la evaluación de diferentes alternativas para el manejo de los residuos líquidos generados en dicho proceso. El manejo de los residuos estará basado en el enfoque de la reducción, reciclaje y disposición de los residuos generados, tomando en cuenta los costos y beneficios obtenidos con la aplicación de las medidas.

El estudio se lleva a cabo a nivel experimental y a escala de laboratorio en las instalaciones de la empresa curtidora “El Puma, C.A.”, la cual se encuentra ubicada en la localidad de Mariara en el Estado Carabobo, Venezuela. El tipo de piel utilizada en el estudio es de ganado vacuno, debido a que éstas son las pieles que procesa la industria seleccionada. Así mismo, las pruebas de precipitación y los análisis químicos de concentraciones, demanda química de oxígeno y demanda bioquímica de oxígeno se llevaron a cabo en las instalaciones de la Planta Experimental de Tratamiento de Agua de la Universidad central de Venezuela (PETA).

CAPÍTULO I:
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se define el problema a tratar en el presente trabajo, los diferentes estudios que se han realizado para resolverlo y finalmente se plantean los objetivos generales y específicos que se desean alcanzar al culminar el mismo.

I.1.- DEFINICIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El creciente aumento de la población mundial ha hecho que el hombre en su afán por mejorar su calidad de vida, aumente drásticamente la producción industrial. Muchas de estas industrias utilizan el recurso agua y numerosos productos químicos en sus procesos productivos. Sin embargo, el problema es que tanto a nivel mundial y especialmente en Latinoamérica, el desarrollo tecnológico no ha avanzado en igual forma con una política ambiental de protección, y la mayoría de estas industrias generan impactos adversos en las aguas, el suelo y el aire, así como impactos ligados a los olores y la contaminación acústica, además de efectos sobre la salud de los trabajadores y de las poblaciones vecinas.

Esta situación muestra como en los países latinoamericanos está fallando el factor primordial para cuidar el medio ambiente y la salud humana, esto se refiere a la falta de coordinación entre los sectores productivos y los organismos gubernamentales encargados de controlar las actividades humanas sobre el medio ambiente y de hacer cumplir las normativas ambientales existentes.

Lamentablemente, muchas veces se plantea la dicotomía trabajo o contaminación, pero esta disyuntiva es totalmente falsa, ya que se puede y se debe mantener la fuente de trabajo, pero buscando los mecanismos para eliminar los niveles de contaminación; para esto es necesario un total compromiso por parte de todos los actores sociales involucrados, para de esa forma encontrar el equilibrio entre el desarrollo económico, la protección

del medio ambiente y de la vida humana.

Durante muchos años, se ha hablado del tratamiento como única alternativa para la reducción o eliminación de los desechos generados por las industrias, entendiendo por tratamiento cualquier actividad que reduzca el volumen o la carga contaminante de los residuos después de su generación y antes de su disposición (CEPIS, 1993a). En esta última década ya no se habla del tratamiento como única técnica para la reducción de los desechos generados por las industrias, y se ha adoptado el enfoque del manejo integral de estos desechos. Una estrategia que engloba en forma amplia el manejo integral de los residuos es la denominada “Minimización de Residuos”, la cual tiene como objetivo reducir el volumen o la carga contaminante de los desechos generados durante el proceso productivo.

En la minimización de los residuos destacan tres actividades, estas son: reducción en la fuente, reciclaje y tratamiento. Ahora bien; se entiende por reducción cualquier actividad que disminuya la generación de residuos dentro del proceso productivo; por reciclaje cualquier actividad que reduzca el volumen y la carga contaminante de los residuos a través de un uso posterior de aquellos que tienen un valor económico y por tratamiento, como se dijo anteriormente cualquier actividad que reduzca el volumen o la carga contaminante de los residuos después de su generación y antes de su disposición (CEPIS, 1993a; CUERONET, 2002).

Desde el punto de vista ambiental, una de las industrias que mayor carga contaminante envía al entorno es la industria procesadora de pieles, curtiembres o tenerías, ya que utiliza métodos y procedimientos rudimentarios en su operación, que generan un volumen considerable de residuos cuya carga tóxica debe ser minimizada para evitar el impacto negativo sobre el ambiente; pero a su vez aprovecha un subproducto altamente putrescible y de biodegradación lenta como lo es la piel del animal

sacrificado. Debido a la situación económica del país y por ende del sector curtiembre, la mayoría de las tenerías no ven con optimismo los cambios que se puedan sugerir a su proceso de producción, mucho menos si estos conllevan algún tipo de inversión.

Una de las etapas principales en el proceso de transformación de pieles en cuero dentro de las curtiembres, es el curtido, el cual consiste en la estabilización de la estructura del colágeno que compone la piel, usando productos químicos naturales o sintéticos. Una variedad de productos químicos son usados, siendo el cromo el curtiente mineral más utilizado actualmente y el contaminante más tóxico de este tipo de industrias. Se utilizan sales de cromo en el proceso de curtición, ya que éstas proporcionan mejores características al cuero, más resistencia, mayor durabilidad y además evita la putrefacción.

No obstante, el cromo es un metal altamente peligroso, el cual tiene efectos nocivos para la salud y el ecosistema. En los seres humanos puede producir fibrosis pulmonar y fibrosis hepática, debido a que este metal se acumula en las células; también produce problemas en la piel y daños irreparables en la sensibilidad por atrofia del sistema nervioso periférico, entre otros (CUEROAMERICA, 2002).

Las actividades preventivas de minimización de residuos basadas en la producción limpia pueden ser aplicables a la mayoría de las curtiembres, ya que a pesar de que el proceso de curtido genera una importante carga contaminante, tomando las medidas y precauciones necesarias, ésta puede contrarrestarse adecuadamente. Sin embargo, un buen manejo integral de sus desechos, puede además de reducir o eliminar la generación de residuos al ambiente, permitir ahorros en insumos y aumentar la productividad de la empresa.

Conscientes de la problemática que ocasiona la emisión del alto contenido de cromo en los efluentes de las curtiembres y a fin de buscar alternativas de solución, en este trabajo se establecerán los lineamientos que permiten la adecuación ambiental de la etapa de curtido del proceso productivo de una curtiembre, basados en el enfoque de reducción, reciclaje y disposición de los residuos generados, tomando en cuenta los costos y beneficios obtenidos con la aplicación de las medidas.

I.2.- ANTECEDENTES.

Diversos autores han investigado y estudiado procesos para tratar de recuperar el cromo de las aguas residuales de las tenerías.

Gómez y colaboradores (1978) realizaron una investigación a escala piloto con resultados altamente positivos. El proceso consistió en separar el cromo por precipitación con hidróxido de sodio, luego el precipitado se separó por filtración y se disolvió con ácido sulfúrico para obtener una solución que podía ser reciclada. El ahorro en materia prima para este proceso fue de 27%, se obtuvo una reducción del 80% en el consumo de agua y una reducción del 65% en la concentración del cromo (de 3500 ppm a 1300 ppm) en el efluente.

Un estudio realizado por el Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente - CEPIS (1993a) en una procesadora de pieles ubicada en Lima, Perú; arrojó buenos resultados cuando se aplicó la estrategia de "Minimización de Residuos" en el proceso de curtición de pieles. La técnica consistió en reciclar el agua residual del proceso de curtición, previo tamizado, hasta su agotamiento. Con esta técnica se obtuvo un ahorro promedio del 19% en insumos químicos, entre los cuales se encuentran la sal de cromo, el recurtiente fenólico y el carbonato de sodio. Además se ahorró aproximadamente 93% de agua.

Petruzzelli y colaboradores (1994) estudiaron la remoción del cromo por intercambio iónico en una planta con una capacidad de 10 m³/día, logrando recuperar el 90% del cromo como Cr(OH)₃ para ser reciclado nuevamente a la tenería. La concentración a la entrada del proceso fue de 3500-4000 mg/l de cromo, mientras que a la salida fue de 100-500 mg/l de cromo. La resina empleada fue del tipo electrolítica carboxílica débil (Purolite C10G).

Panswad y colaboradores (1995) realizaron un trabajo sobre la recuperación del cromo trivalente por coagulación-sedimentación del agua residual resultante de dos procesos de curtición, uno con aditivos y otro sin aditivos, empleando como coagulantes óxido de magnesio a diferentes temperaturas y carbonato de sodio en varias concentraciones, además se emplearon polímeros como floculantes. La selección de la mejor opción se basó en el tiempo de sedimentación, gasto de insumos y facilidad de recuperación del cromo del lodo sedimentado, lo cual se realizó con ácido sulfúrico y una filtración al vacío para luego reciclar el licor extraído. El agua residual contenía entre 5000 -11000 mg/l de Cr₂O₃.

Para el agua residual sin aditivos, con el óxido de magnesio como coagulante, se obtuvo una dosis óptima de 2.3 g/g de Cr, un tiempo de sedimentación de 1 hora y un 98% de remoción de cromo del agua residual. Los resultados obtenidos utilizando el óxido de magnesio caliente resultaron menos satisfactorios. Utilizando el carbonato de sodio como coagulante se obtuvo como dosis óptima 6,1 g/g de Cr, 17 horas de sedimentación y 98% de remoción. Los resultados obtenidos en el agua residual que contenía aditivos resultaron más desfavorables que los encontrados para las aguas residuales sin aditivos. De acuerdo al lodo formado, se encontró que el sedimento producido por la precipitación con óxido de magnesio era de menor volumen y más fácil de disolver y recuperar con ácido sulfúrico; además el tiempo de sedimentación era menor. Los parámetros obtenidos

fueron de un tiempo de mezclado entre 60-90 min, una eficiencia de recuperación del cromo del lodo de 85 a 98%, un pH inicial entre 8-9, un pH final entre 1-3 y de 2,5 a 10 g de ácido/g de Cr dependiendo del tipo de agua residual.

Fabiani y colaboradores (1996) realizaron un experimento utilizando procesos de membranas. El proceso empleado presentó el siguiente orden: agua residual almacenada, filtración o tamizado, sedimentación, filtración o tamizado, igualación, microfiltración y ultrafiltración. El resultado obtenido en cuanto a cromo recuperado fue del 28% y un porcentaje de recuperación del agua del 63%.

Arruti y Moreno (1998) realizaron un estudio a escala de laboratorio para la recuperación de cromo de lodos residuales provenientes del proceso de curtido de pieles en la empresa Curtiembre Venezolana C.A.. El lodo generado del proceso de precipitación con cal y polímero, tenía una concentración de 11,18% en peso de cromo total. El cromo presente en el lodo estaba en la forma de óxido de cromo. Se logró recuperar 26,8% del cromo del desecho, como una solución concentrada con un total de cromo de 49,4 g/l. En el proceso de recuperación se utilizó ácido sulfúrico concentrado con un exceso de 10% en base a la reacción estequiométrica del cromo y el ácido.

En España, Roig y colaboradores (1999) llevaron a cabo ensayos de membranas a escala de laboratorio, empleando membranas de enrollamiento en espiral de microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa de distintas características y naturaleza química. Los resultados obtenidos fueron la eliminación del cromo trivalente mediante las membranas de microfiltración y ultrafiltración, alcanzando valores de 6,3 y 12,5% respectivamente; por otro lado se observó un elevado porcentaje de eliminación del cromo del efluente mediante la membrana de ósmosis inversa, el cual fue mayor al 98,4%. Sin

embargo, se observa un rápido descenso del caudal del permeado con el tiempo de operación lo que indica el rápido ensuciamiento de la membrana.

Gil y colaboradores (1999) presentaron un método simple y económico para la remoción del cromo de las aguas residuales de las curtiembres utilizando cenizas volantes, tanto originales como transformadas a zeolitas. La operación de remoción de cromo se lleva a cabo en forma discontinua utilizando como variables el material de intercambio iónico, el tiempo de contacto, la temperatura y el pH. Los resultados fueron exitosos y pudo pasarse de una concentración inicial de 1.850 ppm a una final de 0,008 ppm de Cr^{+3} cumpliendo con las exigencias ambientales para este tipo de desecho.

Dudamel (1999) en Venezuela estudió la reducción en el consumo de sales de cromo y el reciclaje de las aguas residuales con cromo, en el proceso de curtido de tenerías. Evaluó la reducción en el consumo de sales de cromo en un equipo a escala de laboratorio y encontró que la dosis mínima más favorable de sal de cromo para llevar a cabo el proceso es de 5,00% con base al peso de la piel en tripa, produciéndose un ahorro de 37,5% en sales de cromo y hasta 34% de disminución en la concentración de cromo total en el agua residual, respecto a los valores convencionalmente usados y obtenidos en tenerías. También se recicló el agua residual del proceso de curtido, lográndose efectuar hasta 10 ciclos sin alterar la calidad del cuero, con un ahorro de 41% en sal de cromo y 92% de agua en cada operación de curtido.

La remoción y recuperación del cromo trivalente de soluciones acuosas con un adsorbente esférico de celulosa fue investigado por Liu y colaboradores en China en el año 2001. Se encontró que la adsorción del Cr^{+3} sobre el adsorbente es dependiente del tiempo, la concentración, el pH y la temperatura; el cromo adsorbido puede ser recuperado por tratamiento con

hidróxido de sodio o ácido clorhídrico por dos métodos, desorción estática o desorción móvil. Una solución acuosa de 1,2 mol/l de ácido clorhídrico fue seleccionada como óptima para recuperar el ión Cr^{+3} usando el método de desorción móvil, siendo el porcentaje de recuperación de aproximadamente 85,2%.

I.3.- OBJETIVOS.

En función de la problemática planteada y las experiencias planteadas anteriormente, el presente trabajo tiene como objetivo general desarrollar las alternativas tecnológicas que permitan la reducción, el reciclaje y tratamiento de los residuos líquidos generados en la etapa de curtido de una curtiembre.

Como objetivos específicos se tienen:

- Caracterizar, cualitativa y cuantitativamente, el efluente residual generado en el proceso de curtición de una tenería.
- Establecer las alternativas para la minimización de los residuos generados en la etapa de curtido de una curtiembre, mediante la reducción, reciclaje y tratamiento de los mismos.
- Evaluar las alternativas planteadas desde el punto de vista técnico, económico y ambiental.

CAPÍTULO II:
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se estudian los puntos más importantes para la comprensión de la obtención de un producto de interés, el cuero, a partir de una materia prima, la piel, la cual pasa a través de una serie de operaciones y procesos que generan diversos residuos que deben ser minimizados, reciclados y tratados antes de ser dispuestos en el ambiente debido a que son altamente contaminantes.

II.1.- EL CUERO.

Un buen cuero proviene de pieles de espesor uniforme, sanas y de buena resistencia; una piel delgada, de conformación débil y quebradiza da un producto que una vez industrializado, posee características que disminuyen su calidad.

De animales de razas poco seleccionadas, enfermos o muertos por enfermedad, se obtienen cueros rígidos que desvirtúan su propiedad natural; en cambio, de animales sanos, de cruzas selectas y sacrificados en establecimientos adecuados, los cueros, si los tratamientos de curtición son los adecuados, serán resistentes, suaves y flexibles.

Las pieles que preferiblemente pueden ser transformadas en cuero son las de ganado vacuno, caprino, equino, ovino, porcino, así como las pieles de los reptiles, los peces y las nutrias.

Las pieles que más interesan por su volumen de faena son las vacunas, tanto frescas como conservadas. Los cueros de vacas dan un corte y grano fino, de buenas características como para destinarlos a confecciones finas. En cambio, los cueros de novillos jóvenes son de más espesor que el de las hembras y el tejido constitutivo es menos elástico, con un corte y grano menos fino pero también de buena calidad. Los vacunos jóvenes, en general, siempre dan cueros superiores que los animales más viejos.

Los cueros crudos que se obtienen en los frigoríficos son los de mejor calidad por los cuidados que se les prodigan, en cambio los cueros de campo son de calidad inferior debido a su origen, sobre todo cuando provienen de animales muertos por diversas enfermedades (CUERONET, 2002).

II.2.- LA PIEL.

La piel constituye el revestimiento de los animales superiores, es una sustancia heterogénea, generalmente cubierta de pelos o lana y formada por varias capas superpuestas, que son: epidermis, dermis y endodermis, en las tres intervienen los tejidos: epitelial, conjuntivo, muscular y nervioso. La piel responde a los cambios fisiológicos del animal, por lo tanto reflejará en ella muchas características importantes y específicas tales como: edad, sexo, dieta, medio ambiente y estado de salud.

La piel tiene funciones específicas porque:

- ❖ Es un órgano de protección sumamente eficaz del animal.
- ❖ Es un órgano termorregulador, que debe mantener la temperatura corporal y lo hace en base a determinadas estructuras fundamentales que son las glándulas sudoríparas y la vascularización (irrigación sanguínea).
- ❖ Es un órgano sensorial ya que posee diseminados en toda su superficie una serie de ramificaciones nerviosas con funciones motoras.
- ❖ Es un reservorio sanguíneo.
- ❖ Actúa como depósito de determinadas sustancias químicas, como son los lípidos.

- ❖ Es un órgano de secreción de diferentes productos que van desde el sudor, hasta productos de secreción mucho más elaborados como la secreción láctea.

La constitución de la piel, en cualquier estado de conservación en que se encuentre, pero sin alteraciones, es de gran importancia en el resultado final del cuero luego de la curtición.

La piel está constituida por tres capas sucesivas, que van desde la superficie hasta la más profunda, esto se puede apreciar en la figura N° 1.

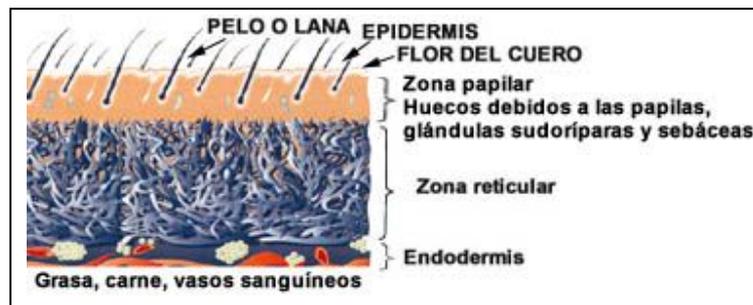


Figura N° 1: Estructura general de la piel animal.

Fuente: CUERONET, 2002.

1.-Epidermis (lado del pelo): es la parte más superficial o externa de la piel y sirve de revestimiento, representa aproximadamente el 1% del espesor total de la piel en bruto y es eliminada durante la operación de pelambre.

2.-Dermis o corium: es la parte primordial para el curtidor porque es la que se transforma en cuero, representa aproximadamente un 85% del espesor de la piel en bruto. Se encuentra situada inmediatamente por debajo de la epidermis y está separada de ella por la membrana hialina. Presenta dos zonas, ambas constituidas por tejido conjuntivo: la zona papilar y la reticular.

3.-Endodermis (lado de la carne): constituye aproximadamente el 15% del espesor total de la piel en bruto y se elimina durante la operación de descarnado. Es la parte de la piel que asegura la unión con el cuerpo del animal. Es un tejido conjuntivo laxo constituido por grandes lóbulos de tejido graso limitados por tabiques de fibras colágenas delgadas y escasas fibras elásticas. En la piel se encuentra el colágeno, el cual es un material extracelular fabricado por los fibroblastos y es una proteína fibrosa que resulta relativamente insoluble en agua. La base molecular del colágeno está constituida por cadenas de polipéptidos y cada uno de éstos es un polímero de aminoácidos, es decir, son cadenas constituidas por aminoácidos, que son unidades moleculares pequeñas.

La unidad esencial del colágeno está constituida por tres cadenas de polipéptidos que aparecen entrelazadas formando una triple hélice, constituyendo una unidad macromolecular denominada tropo colágeno. Las macromoléculas de tropo colágeno se agrupan entre sí constituyendo estructuras llamadas fibrillas de colágeno. Las fibras colágenas tienden a agruparse en conjuntos más grandes llamados haces colágenos.

El colágeno aparece en forma numerosa en aquellos lugares como la dermis o las fascias (láminas que recubren los músculos) que sirven para proteger, o donde se necesita un material que resista la tracción o cambios de volumen. Finalmente, el colágeno, en una de sus formas constituye prácticamente una armazón de microfibrillas que sostiene la estructura de todos los órganos y vísceras del organismo.

Cuando se analiza la composición química de estas cadenas de polipéptidos que constituyen el colágeno, se ve que los aminoácidos que conforman el colágeno tienen una distribución bastante regular, que es lo que caracteriza a las proteínas. Se tiene una estructura repetitiva con la secuencia de aminoácidos que se simboliza de esta manera:

Gli – x – y – Gli – x – y – Gli – x- y – Gli

Así, a lo largo de los 1000 aminoácidos que constituyen cada polipéptido, se observa que cada tres, uno de ellos es la glicina, el aminoácido más simple de todos y después dos aminoácidos y otra vez la glicina y otra vez dos aminoácidos y otra vez la glicina. Con mucha frecuencia en el lugar de la “x” existe un aminoácido específico del colágeno que es la prolina y en el lugar de la “y” está la hidroxiprolina.

De modo que, en síntesis, lo que caracteriza al colágeno es esa secuencia repetitiva y la gran proporción que tiene de glicina, prolina e hidroxiprolina. La prolina y la hidroxiprolina constituyen juntas el 22% de todos los aminoácidos del colágeno. Se sabe que la hidroxiprolina desempeña un papel fundamental y especial como elemento que estabiliza esta triple hélice. Cuando hay defectos de la hidroxiprolina existe una desorganización de la triple hélice y por lo tanto de todo el colágeno (CUERONET, 2002).

II.3.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PRODUCTIVO EN LAS TENERÍAS.

El proceso productivo en una industria curtiembre o tenería tiene como objetivo principal la transformación de la piel animal en cuero duradero y estable. Las operaciones y procesos para lograr dicha transformación se agrupan en tres etapas: ribera, curtido y acabado.

La etapa de ribera comprende aquellas operaciones y procesos que permiten la eliminación del pelo o lana de la piel; así como también el descarnado de la misma, que permite separar grasas y carnazas todavía unidas a la parte interna de ésta. En esta etapa se devuelve el estado húmedo inicial a aquellas pieles que se conservaron antes de ser llevadas a la curtiembre y también permite la limpieza y desinfección de éstas antes de comenzar la etapa de curtido. En esta etapa se presenta el mayor consumo de agua y su efluente presenta un elevado pH.

La etapa de curtido comprende las operaciones y procesos que preparan la piel para ser curtida y las que la transforman en cuero. Este trabajo se centra en el curtido mineral con sales de cromo. El consumo de agua en esta etapa es menor que en la etapa de ribera.

La etapa de acabado comprende las operaciones y procesos que dan al cuero las características finales que requiere para la confección de los diferentes artículos. En esta etapa no hay una generación importante de residuos líquidos; pero sí se presentan volúmenes importantes de residuos sólidos.

Las operaciones que se incluyen en la etapa de **ribera** son:

Recepción:

El transporte de las pieles desde el matadero hasta la curtiembre, debe transcurrir en el menor tiempo posible y en condiciones físicas que favorezcan dentro de lo posible, la mayor conservación. Dentro de las condiciones físicas mínimas exigibles al camión que transporta las pieles se destacan las siguientes: la caja debe estar exenta de superficies oxidadas, el sistema de protección conformado por lona y arcos debe estar dispuesto de tal forma que permita la fluida circulación del aire, sin dejar de cubrir la carga, debe tener un sistema optimizado y bien distribuido de drenajes para escurrir los líquidos liberados por las pieles. Por último, debe tener un sistema de colectores que permitan retener esos líquidos, hasta encontrar un lugar (legalmente habilitado) donde disponerlos.

Finalmente, la piel animal llega a la industria, donde se reciben y se procede a recortar las partes correspondientes al cuello, las orejas, patas y otras extremidades. En esta operación se generan desechos que contienen carnazas, sangre, grasas y excrementos.

Remojo:

Este proceso tiene como finalidad devolverle a la piel su estado de hinchamiento natural y eliminarle la suciedad (barro, sangre, estiércol, microorganismos), sustancias proteicas solubles y agentes de conservación.

El proceso de remojo se puede realizar en tres tipos de reactores: en piletas o fosas de remojo, en batanes (molinetes) y en fulones (o bombos). Cualquiera sea el sistema elegido, se trata de hacer el remojo en el menor tiempo posible puesto que éste interrumpe el proceso de conservación y por consiguiente se favorece el ataque bacteriano ya que, las bacterias requieren de agua para su reproducción.

Un remojo malo o insuficiente puede ocasionar serios inconvenientes para los procesos siguientes, en la fabricación del cuero, como pueden ser el repelo durante el pelambre, cueros crudos y duros durante el curtido y manchas en la flor y cambios en su textura durante el teñido.

Los productos químicos más usados en esta etapa son el hidróxido de sodio, sulfuro de sodio, carbonato de sodio y bactericidas disueltos en agua; por ello el residual líquido producido contiene licores salinos y sucios (materia orgánica).

Pelambre:

Este proceso tiene como finalidad, por un lado eliminar del corium, la epidermis junto con el pelo o lana, y por otro aflojar las fibras del colágeno con el fin de prepararlas apropiadamente para los procesos de curtido. Adicionalmente, se logra la conversión de las grasas de la piel por saponificación en jabones y alcoholes, los cuales son más solubles en agua y por ello más fáciles de eliminar; también se aumenta el espesor de la piel para poder ser descarnada y dividida, así como se extraen y eliminan de las

pieles un grupo de proteínas y otros productos interfibrilares solubles en medio alcalino, o degradables por el efecto de la alcalinidad.

Los productos químicos más empleados son el sulfuro de sodio, el hidróxido de sodio, sulfhidrato de sodio y en algunos casos las aminas, como el sulfato de dimetilamina. El residual producido es el de licores con alta concentración de materia orgánica, alta concentración de sulfuros y un pH básico. El pelambre incluye las etapas de calero y reencalado.

Calero:

Este proceso consiste en poner en contacto los productos alcalinos, el hidróxido de calcio (el de mayor concentración), el sulfuro de sodio, el sulfhidrato de sodio, las aminas, y todos los productos involucrados, sales, tensoactivos, peróxidos, etc., disueltos en agua con la piel en aparatos agitadores (bombos, batanes, molinetes, mezcladores) durante un tiempo más o menos largo hasta conseguir la acción de los productos del calero en toda la sección de la piel, y el grado de ataque físico-químico deseado.

Los efectos del calero sobre la piel son el hinchamiento de las fibras y fibrillas del colágeno, el aumento de los puntos de reactividad debido al ataque químico por la hidrólisis de la proteína-piel y la eliminación de las grasas y raíces del pelo mediante el ataque químico.

En este proceso la temperatura influye, ya que a mayor temperatura la piel tiende a ser más flexible y más blanda, por lo que los productos podrán penetrar más fácilmente con un adecuado tiempo de rotación o acción mecánica. Por otro lado, cuanto más intenso sea el calero, debido a un exceso de cal o a un calero muy prolongado, se puede ver afectada la consistencia del cuero. Un calero muy fuerte provoca la hidrólisis de la piel y se puede crear cierta esponjosidad por deficiencia del calero lo que origina

que la piel quede con poca reactividad y no la penetren los productos curtientes posteriores, quedando la piel vacía.

Reencalado:

Consiste en el tratamiento de las pieles previamente encaladas en un nuevo baño de cal, al ejecutar esta operación se debe prestar atención especial en el tiempo y la temperatura, pues tiempos largos y temperaturas altas pueden afectar negativamente las características físico-químicas del cuero. Este proceso se aplica a aquellos cueros cuya blandura debe ser acentuada, pueden necesitar una acción más intensa en la etapa del calero.

Desencalado y Rendido:

El proceso de desencalado tiene como finalidad eliminar la cal adherida o absorbida por la piel en su parte exterior, así como la que se encuentra en los espacios interfibrilares y la que se hubiera combinado con el colágeno; adicionalmente se desea deshinchar la piel con la ayuda de enzimas para darle morbidez y ajustar el pH de la piel para el proceso de purga. Para ello se emplea una gran cantidad de productos, dentro de los cuales destaca el sulfato de amonio, éste es un desencalante ácido-suave y forma sulfato de calcio que queda en la solución del baño.

Descarnado:

Esta operación es necesaria pues en la endodermis quedan restos de carne y grasa que deben eliminarse para evitar el desarrollo de bacterias sobre la piel. El proceso consiste en hacer pasar la piel por medio de un cilindro neumático de garra y otro de cuchillas helicoidales muy filosas. La piel circula en sentido contrario a este último cilindro, el cual está ajustado de tal forma que presiona la piel, lo suficiente, para asegurar el corte sólo del tejido subcutáneo adherido a ella.

El residual producido es mayoritariamente en estado sólido y está representado por grasas y carnazas (materia orgánica) y una menor proporción de residual líquido con alta concentración de materia orgánica, sulfuros y cal.

Las operaciones que se incluyen en la etapa de **curtido** son:

Piquelado:

En este proceso se prepara la piel para la penetración del material curtiente, para ello se emplea cloruro de sodio, el cual protege la piel de la acción posterior de los ácidos que bajan el pH a niveles de 2,5 a 3; valor de pH que se requiere para la curtición al cromo. Los ácidos más utilizados son el sulfúrico y el fórmico. Si la alcalinidad no se reduce se tendría una curtición en superficie, que conduciría a modificaciones de la flor del cuero (quebradiza y tacto áspero). El piquelado también se emplea como un método de conservación o almacenamiento. Los diferentes procedimientos de piquelado son: piquelado con sal, piquelados pobres en (o sin) sal y piquelados cortos. La descarga residual líquida producida es ácida con alta salinidad.

Curtido:

El curtido consiste en la estabilización de la estructura del colágeno que compone el cuero, usando productos químicos naturales o sintéticos. Se emplean una gran variedad de productos químicos, los cuales incluyen curtientes de origen mineral y vegetal. Algunos curtientes son: cromo, aluminio, zirconio, hierro, azufre, resinas, aldehídos, sulfocloruros, siendo el cromo el más importante y el que se emplea en mayor proporción actualmente, y es al que se refiere este estudio, por lo que se hará hincapié sólo en el curtido con sales de cromo.

La curtición es por definición una transformación de cualquier piel en cuero. Esta transformación está dada por la estabilización de la proteína. Las pieles procesadas en la ribera son susceptibles de ser atacadas por las enzimas segregadas por los microorganismos, y aunque esa putrescibilidad puede eliminarse por secado, no se consigue llegar a un material utilizable debido a que las fibras se adhieren entre sí y dan un material córneo y frágil, además de carecer de resistencia hidrotérmica, por lo que calentándola en medio acuoso se gelatiniza.

Por lo anterior queda claro que salvo excepciones, no encuentra aplicación si no se modifican algunas de sus propiedades. La modificación a lograr implica que el producto a obtener no se cornifique al secar, sea resistente a la acción enzimática microbiana en húmedo, sea estable a la acción del agua caliente, sea resistente a los productos químicos, no se deforme y que su capacidad de hinchamiento sea baja.

Esa modificación de la piel para dar un producto que reúna esas propiedades se llama "curtición", y al producto logrado se le llama "cuero". Este proceso de curtición involucra el tratamiento de la piel en tripa con un agente curtiente, que por lo menos en parte, se combine irreversiblemente con el colágeno (CUERONET; 2002).

El proceso de curtición puede describirse tanto como un fenómeno químico (reacción entre los diversos componentes), como físico (difusión de los mismos hacia el interior de la piel). El colágeno contiene diversos grupos funcionales siendo los principales los grupos hidróxilo, amino, carboxilo y amídicos, que se encuentran en las cadenas transversales y principales. La gran estabilidad térmica que proporciona la curtición al cromo a la estructura del colágeno es debido a la formación de enlaces por coordinación de los átomos de cromo con los grupos carboxílicos de las cadenas laterales de dos

cadenas proteicas próximas. En la figura N° 2 se observa la reacción de reticulación entre el colágeno y el agente curtiente.

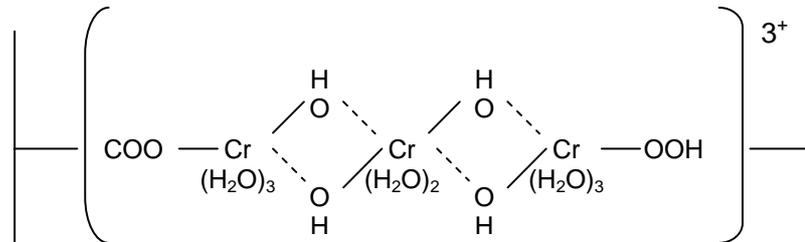


Figura N° 2: Reacción de reticulación entre la piel y el curtiente.

Fuente: Adzet, SF.

Las ventajas que representa el método de curtición con cromo se pueden enumerar como: muy buen nivel de calidad constante y uniforme, producción racional y acabado económicamente ventajosos. El curtido de pieles con sales de cromo representa el 80% de la producción total de cueros en el mundo, y dado estas ventajas tan convenientes es difícil que se modifique su liderazgo en un futuro inmediato.

Los agregados moleculares de cromo pueden unirse por coordinación a un solo grupo carboxílico, en cuyo caso contribuyen menos a la estabilidad térmica del colágeno. Como los agregados moleculares del cromo son iones que poseen carga eléctrica y bastantes grupos hidroxílicos se unen al colágeno por enlaces salinos, por fuerzas de valencia residual y por puentes de hidrógeno al mismo tiempo.

El proceso de curtido se puede realizar en uno o dos baños, la curtición en un solo baño consiste en curtir directamente en una sola operación, con sales básicas de cromo trivalente. En la curtición en dos baños las pieles se impregnan en el primer baño con ácido crómico que se ha obtenido a partir del bicromato de potasio o sodio. En el segundo baño se transforma el ácido

crómico en sal de cromo verde, el curtido propiamente dicho tiene lugar en el segundo baño.

El residual producido en el proceso va a depender del curtiente utilizado; en caso de que se utilicen sales de cromo el residual contendrá altas concentraciones de éste (exceso empleado en la reacción) que además está en la forma trivalente.

Las operaciones que se incluyen en la etapa de **acabado** son:

Ecurrido:

Una vez terminada la curtición es conveniente colocar el cuero sobre un caballete para evitar la formación de manchas de cromo y eliminar gran parte de la humedad de la piel curtida, también es conveniente dejarlo en reposo durante un tiempo que puede variar entre 24 o 48 horas, para obtener una estabilización de la sal de cromo. En el caso de que el cuero no haya sido dividido en tripa se necesita una mayor presión para realizar el escurrido, por lo que es necesario utilizar una máquina hidráulica.

El volumen del efluente generado en esta operación es muy pequeño en comparación con los producidos por las otras operaciones y procesos, y por lo tanto no es importante, pero tiene un alto potencial contaminante.

Dividido:

Esta operación es absolutamente mecánica y se puede realizar después del pelambre (división en tripa) o después de curtir (en cromo o en azul). En el dividido en cromo, el cuero se divide en dos capas: la carnaza y la flor, en donde la carnaza es la parte inferior del cuero y es un subproducto, y la flor es la parte superior del cuero y es el producto de interés.

Rebajado:

En esta operación se ajusta el espesor del cuero al deseado, el objetivo principal es conseguir cueros de espesor uniforme. Además de producir un

cuero con el espesor deseado y uniforme, el proceso de rebajado hace que se abran las fibras, facilitando la introducción de productos químicos en el cuero en las operaciones siguientes. Antiguamente se rebajaba a cuchillo, y actualmente se realiza con máquinas de rebajar.

Neutralizado:

Antes de comenzar la recurtición con curtientes orgánicos naturales o sintéticos hay que neutralizar el cuero curtido para facilitar a los recurtientes y colorantes una penetración regular en el cuero y evitar sobrecargar la flor, y con ello evitar sus consecuencias negativas (poro basto y tensión en la flor).

El cuero curtido al cromo es fuertemente catiónico. La neutralización tiene como objetivo disminuir esta cationicidad, para luego poder penetrar con los productos que se utilizan posteriormente, los cuales generalmente son aniónicos. El agente neutralizante más utilizado es el bicarbonato de sodio.

Recurtido:

Es el tratamiento del cuero curtido con uno o más productos químicos para completar el curtido, favorecer la igualación de tintura o darle características finales al cuero que no se obtienen con la sola curtición convencional, un cuero más lleno, con mayor resistencia al agua y más blando. Los productos químicos utilizados para realizar la operación de recurtido son los mismos curtientes empleados durante el curtido.

El recurtido es una tarea difícil ya que requiere de mucho trabajo de ensayo para encontrar la combinación entre el tipo de materia prima y el tipo de artículo de cuero, que de resultados óptimos. El tipo de recurtido dependerá del tamaño y la estructura del cuero.

Teñido:

Esta etapa consiste en una serie de operaciones cuya finalidad es conferirle al cuero determinada coloración, ya sea superficialmente, en parte del

espesor o en todo el espesor para mejorar su apariencia, adaptarlo a la moda e incrementar su valor. En este proceso se emplean tintes, normalmente con base de anilina, para el teñido de los cueros, y se puede realizar en biombos, tinajas, con máquinas de sectores, de cortina o de rodillo, o con pistolas. El residual producido en esta sección del proceso, contiene componentes del tinte y presenta color.

Engrase:

El engrase se emplea para darle propiedades moldeables a las pieles ya que en las operaciones previas a las operaciones del curtido del cuero, como el pelambre y la purga se eliminan la mayor parte de los aceites naturales de la piel y cualquiera que sea el tratamiento que se le da a la piel como el proceso de curtido, el cuero no tiene suficientes lubricantes como para impedir que se seque. El cuero curtido es entonces duro, poco flexible y poco agradable al tacto.

En general, el engrase es el último proceso en fase acuosa del proceso de fabricación del cuero y es un proceso de suma importancia ya que tiene gran influencia en las propiedades mecánicas y físicas del cuero. Si el cuero se seca después del curtido se hace duro porque las fibras se han deshidratado y se han unido entre sí formando una sustancia compacta. A través del engrase se incorporan sustancias grasas en los espacios entre las fibras, donde son fijadas, para obtener un cuero más suave y flexible.

Las sustancias engrasantes más importantes incluyen las grasas biológicas y las no biológicas. Entre las biológicas se encuentran los aceites vegetales y animales, las grasas vegetales y minerales y las ceras. El proceso de engrase puede realizarse en un procedimiento con o sin baño, siendo el primero el más empleado en la producción del cuero.

Secado:

El secado consiste en evaporar gran parte del agua que contiene el cuero hasta reducir su contenido al 14% aproximadamente. Pero el secado es algo más que la simple eliminación de la humedad para permitir la utilización práctica del cuero, pues también contribuye a la producción de las reacciones químicas que intervienen en la fabricación del cuero. Existen diferentes formas de eliminar el agua de los cueros, desde un simple secado al aire libre hasta los sofisticados métodos de secado al vacío.

Acondicionado:

Esta etapa tiene por finalidad rehumedecer uniformemente la superficie y regiones del cuero con un determinado grado de humedad, dicha humedad se consigue, o bien interrumpiendo el secado en el momento oportuno, o bien, de una forma más viable, realizando un acondicionado.

Los métodos utilizados para realizar el acondicionado de los cueros incluyen el de aserrín húmedo, el cual consiste en alternar capas de aserrín con capas de cuero; el método de pulverización con agua, que consiste en la atomización directa del agua con pistola sobre los dos lados del cuero y el método de cámara de humedad, que consiste en una sala con condiciones ambientales controladas de humedad y temperatura, donde los cueros son colocados y dejados en reposo por cierto tiempo.

Ablandado:

Consiste en romper mecánicamente la adhesión entre las fibras del cuero confiriéndoles flexibilidad. Los equipos para llevar a cabo el ablandado pueden ser la rueda de ablandar, la palizonadora de brazo y el fulón de batanar.

Acabado:

En esta etapa culmina el proceso productivo del cuero y en ella se realizan una serie de actividades tales como el recorte, la clasificación, el esmerilado, el desempolvado, el pulido y el empaquetado, todas estas permiten que el cuero tenga un aspecto uniforme (CUEROAMERICA, 2002; CUERONET, 2002).

En la figura N° 3 se presenta, un diagrama de bloques de las operaciones y los procesos en una industria curtiembre.

II.4.- CURTICIÓN AL CROMO.

En esta sección se explican más detalladamente algunos aspectos de las operaciones de piquelado y curtido, los cuales son de gran importancia para la comprensión de este trabajo, así mismo se dan a conocer algunas propiedades del agente curtiente, las sales de cromo, que influyen en la operación de curtido.

II.4.1.- Aspectos fundamentales de las operaciones de piquelado y curtido.

El **piquelado** se puede considerar como un complemento del desencalado y como una interrupción definitiva del efecto enzimático del rendido, además se prepara la piel para la posterior operación del curtido.

En las operaciones del desencalado y rendido no se elimina toda la cal que la piel absorbe durante el pelambre y calero. Al pH final del desencalado (pH = 8), se ha eliminado la cal no combinada que se encuentra en los líquidos interfibrilares de la piel, pero no el álcali que está combinado con el colágeno. En la operación del piquelado se trata la piel desencalada con productos ácidos que incorporan a la piel una importante cantidad de ácido y

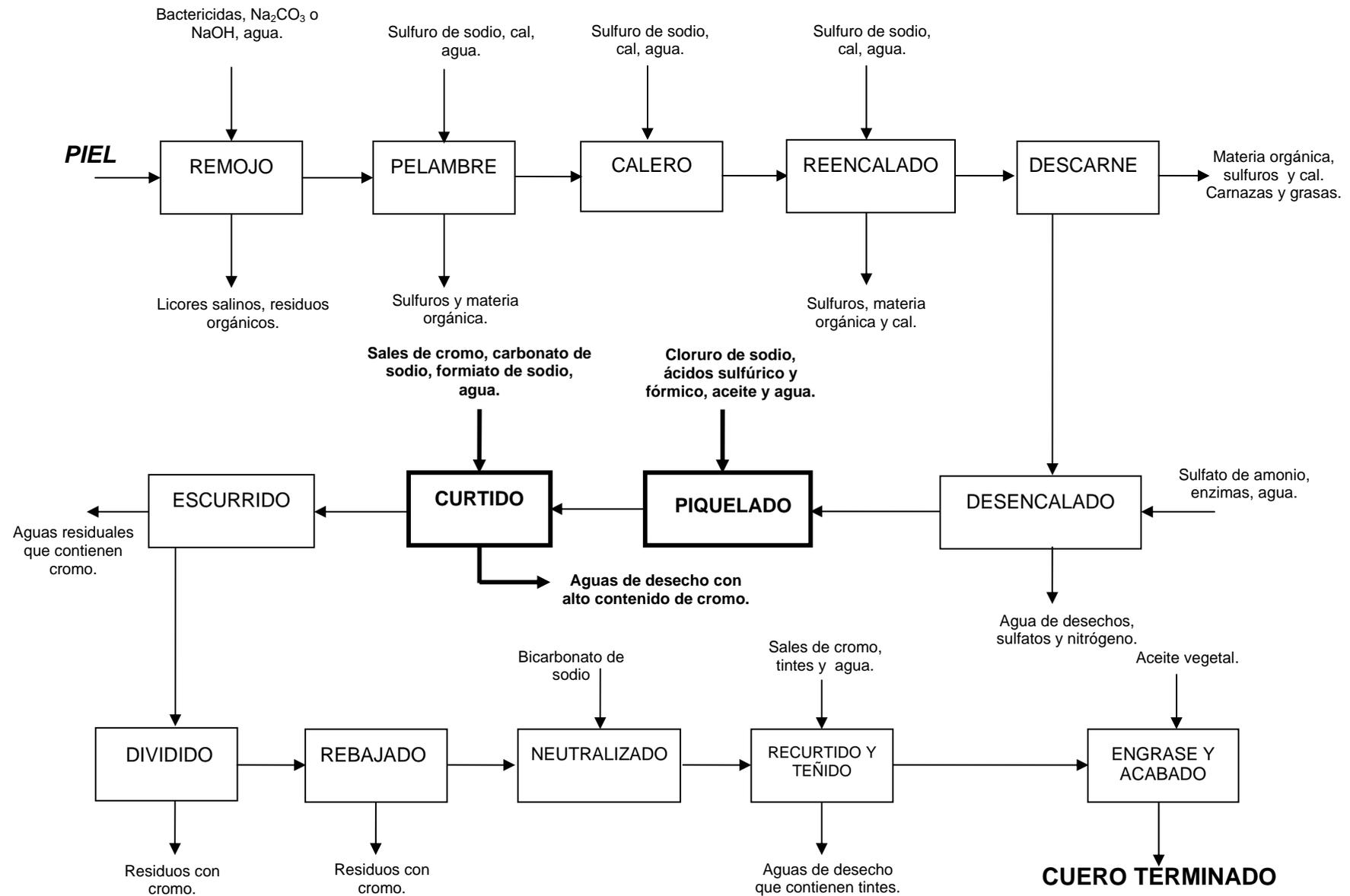


Figura N°3: Diagrama de bloques de las operaciones y procesos en una industria curtiembre.

al mismo tiempo al bajar el pH hasta valores de 3 – 3,5, se logra eliminar totalmente la cal de la piel, incluso la que se encuentra combinada.

La operación de piquelado es muy importante en lo que respecta a la operación posterior de curtición, ya que si la piel no estuviera piquelada, el pH sería elevado y las sales del agente curtiente mineral adquirirían una basicidad elevada, reaccionando rápidamente con las fibras del colágeno, lo que produciría una sobrecurtición en las capas más externas, dificultando la difusión del curtiente en las capas internas, produciendo una contracción de la flor y una precipitación sobre la misma del agente mineral hidrolizado.

La sal neutra se adiciona antes que el ácido, para impedir el hinchamiento ácido del colágeno, ya que el colágeno en medio ácido se carga, y el exceso de los iones incorporados de las sales neutras igualan las diferencias de concentraciones entre la fase gel y la fase líquida. Adicionalmente, la sal en conjunto con el ácido que se añade posteriormente tiene un efecto deshidratante sobre las fibras del colágeno. La sal neutra no se combina con la piel, por lo que su concentración permanece casi inalterable en el baño residual de piquelado.

La difusión de la sal en la piel, es bastante rápida, alcanzando un 80-90% del valor del equilibrio en menos de una hora y lográndose el equilibrio total en 3-4 horas. La difusión y reacción del ácido con la proteína es más lenta, el equilibrio se alcanza luego de ocho horas. La velocidad de difusión y reacción de los componentes del piquelado puede aumentarse incrementando ligeramente la temperatura del sistema, pero ello no es aconsejable por el peligro de la hidrólisis ácida de la proteína, con la consiguiente pérdida de sustancia piel. En la figura N° 4 se puede observar el porcentaje de sustancia piel que se disuelve en el piquelado, en función de la temperatura y del tiempo del piquelado.

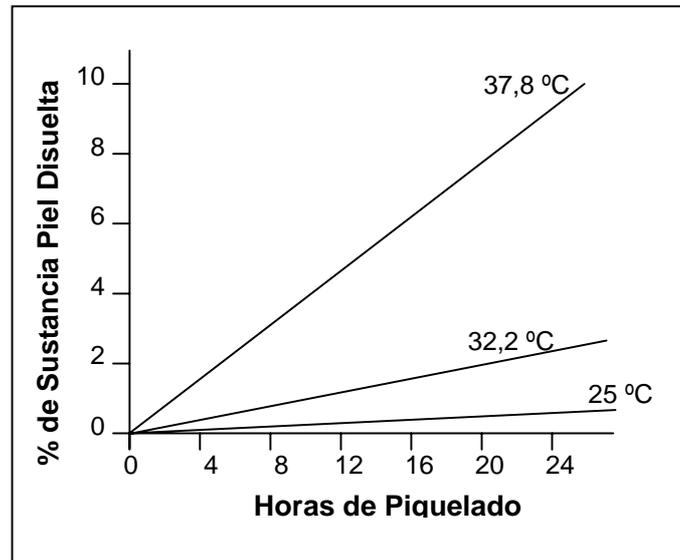


Figura N° 4: Efecto de la temperatura en el piquelado.

Fuente: Adzet, SF.

La acidificación de la piel en tripa en el piquelado no se debe a un simple fenómeno de absorción, sino a una reacción química en la que el colágeno, sustancia anfótera, se comporta frente a los ácidos como una base que se combina con los mismos. La cantidad de ácido incorporada a la piel depende principalmente del pH del baño, tanto más ácido se combina con la piel, hasta alcanzar el grado de saturación de sus grupos básicos.

Durante el proceso y al final de la operación es conveniente controlar algunos factores que influyen en esta etapa como son:

* Temperatura: por tratarse de una reacción de neutralización, es exotérmica, lo que ocasiona un incremento de la temperatura del baño, en estas condiciones el ácido provoca una cierta hidrólisis del colágeno aumentando la pérdida de la sustancia piel, por tanto se debe controlar la temperatura del baño al inicio, durante y al finalizar el proceso para evitar que sobrepasen los 25 °C.

* Graduación: después de añadir la sal, es conveniente dejar rodar el botal durante 10 minutos para que la sal se disuelva totalmente, extraer muestra del baño y controlar la graduación; ésta debe estar entre 6–7 °Be. Si la graduación es demasiado baja antes de añadir el ácido, se obtendría un hinchamiento ácido que es completamente perjudicial. Tener un exceso de densidad dará también una piel de menos tacto, más plana y delgada.

* pH del baño y en el interior de la piel: el pH final depende de la curtición y características del artículo que se quiera obtener. A pH final alto 3,8-4, se tendrá mayor suavidad de tacto y menos finura de la flor, con menos problemas cuando se efectúe la tintura, el engrase y el neutralizado. Con un pH final más bajo 3-3,7, se obtendrá un tacto más armado, pero más fino, pero mayor dificultad en lograr una neutralización más uniforme, también existirán más dificultades en el engrase y el acabado.

Cuando se desee que el agente curtiente mineral atraviese rápidamente la piel, es interesante trabajar con un pH más bajo.

* Tiempo: la duración está en función de la temperatura, del efecto mecánico y de la cantidad de ácido. Es importante que la operación sea lo suficientemente prolongada para poder alcanzar el equilibrio de acidez entre el baño y el interior de la piel, ya que de no conseguirse no existiría una buena repartición de la sal curtiente en el interior de la piel.

* Efecto Mecánico: no es conveniente que el efecto mecánico sea excesivo, ya que podría existir un aumento de la temperatura. El efecto mecánico ayuda a que el ácido penetre hacia el interior de la piel, acortando el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Es recomendable graduar el efecto mecánico, con el fin de acortar la duración del piqué, pero evitando el calentamiento del baño (Adzet; SF).

Como se mencionó anteriormente, el **curtido** consiste en la estabilización de la estructura del colágeno que compone el cuero, usando productos químicos, como el cromo.

Además de los factores comunes a todas las operaciones realizadas en botales, tales como la velocidad y características de los mismos, hay otros que son propios de la operación de curtición con sales de cromo, entre los cuales podemos citar:

* Características de la piel piquelada: la piel en tripa que ha sufrido el tratamiento de pelambre y calero presenta un punto isoeléctrico donde el pH se encuentra alrededor de 5,2 y por consiguiente una vez piquelada a pH más ácido tendrá una mayoría de grupos catiónicos. Una de las formas de fijación de la sal de cromo a la piel es por coordinación con los grupos carboxílicos de las cadenas transversales del colágeno. A un pH de 4 sólo la mitad de los grupos carboxílicos del colágeno estarán disociados y por consiguiente en condiciones de poderse coordinar con las sales de cromo. Para los valores de 3-3,6, la mayor parte de los grupos carboxílicos estarán ionizados y disponibles para la coordinación.

La sal de cromo catiónica es más astringente y presenta una mayor facilidad para coordinarse con los grupos carboxílicos ionizados, ya que cargas con signos distintos se atraen; a diferencia de las sales de cromo aniónicas que por tener la misma carga se repelerán dificultando la coordinación.

Para valores de pH fuertemente ácidos, los grupos carboxílicos del colágeno estarán muy poco ionizados y las sales de cromo incluso en cantidad reducida penetran muy bien en todo el espesor de la piel. A valores de pH menos ácidos se encontrarán más grupos carboxílicos y las posibilidades de coordinación con las sales de cromo serán mayores.

* Tamaño de los complejos: la cantidad de cromo fijada a la piel viene determinada por el tamaño de los complejos de cromo, ya que esta característica también influye sobre la penetración de la sal de cromo hacia el interior de la piel.

* Concentración y basicidad: al curtir pieles con concentraciones crecientes de sales de cromo básicas se observa un aumento del porcentaje de óxido de cromo fijado en el polvo de piel hasta alcanzar un valor máximo. Un aumento posterior de la concentración en sal de cromo del baño disminuye la cantidad de óxido de cromo que se fija sobre la piel.

En la figura N° 5 se indica la cantidad de óxido de cromo fijado en la piel en curticiones a 32 °C, con licores de cromo de basicidad creciente y en 48 horas de duración. Se observa que la cantidad de óxido de cromo fijada en la piel aumenta al aumentar la concentración de la sal de cromo hasta que alcanza una línea casi horizontal. El aumento de la acidez provoca una mayor desionización de los grupos carboxílicos de la piel reduciendo la fijación de la sal de cromo.

La cantidad de baño que se utiliza durante la curtición influye sobre la hidrólisis y reactividad de la sal de cromo, en principio al aumentar la concentración de la sal de cromo parece que debería haber una mayor fijación, no obstante como desaparecen los complejos catiónicos de la solución disminuye la reactividad de la sal de cromo, quedando ésta con mayor cantidad de complejos aniónicos y no iónicos.

En baño corto el efecto mecánico del botal es muy importante y se favorece la penetración de la sal de cromo hacia el interior de la piel. En baño largo la acción mecánica es mucho menor, por dilución aumenta la cantidad de complejos catiónicos y aumenta la basicidad de las sales de cromo, todo ello

aumenta la astringencia y favorece una distribución desigual de las sales de cromo.

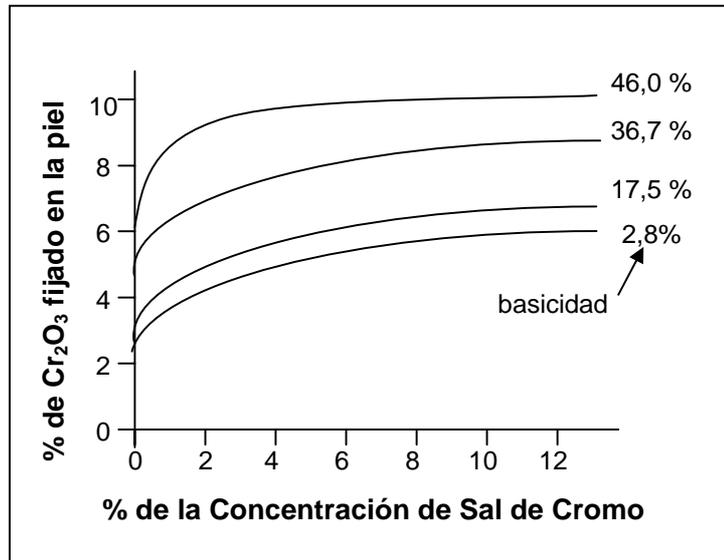


Figura N° 5: Efecto de la concentración de la sal de cromo sobre el óxido de cromo fijado a la piel.

Fuente: Adzet, SF.

Los principales agentes de basificación de las sales de cromo son el bicarbonato y el carbonato de sodio. Más que el valor del pH final de la curtición tiene importancia que el aumento del pH sea de forma lenta y uniforme sin saltos bruscos. Por ellos los álcalis se adicionan disueltos y en varias tomas a fin de obtener una fijación del cromo homogénea en todo el espesor de la piel.

* Temperatura: como la piel piquelada se contrae cerca de los 40 °C, al principio debe trabajarse a temperatura ambiente y una vez el cuero esté atravesado con las sales de cromo puede iniciarse la elevación gradual de la temperatura del baño de curtido. El aumento de la temperatura puede lograrse por acción mecánica, empleando baños cortos y botales rápidos,

empleando resistencias de calefacción o introduciendo vapor dentro del botal.

El aumento de temperatura favorece la disolución de la sal de cromo, su hidrólisis, que hace disminuir el valor del pH del baño de curtición, aumenta el grado de polimerización de las moléculas de cromo, es decir su tamaño y astringencia, así mismo se hace más rápido y efectivo la formación de complejos.

Cuando los complejos de cromo han atravesado la piel el aumento de la temperatura se considera beneficioso, ya que por un lado favorece la velocidad de difusión de las moléculas de cromo y por otro lado, aumenta la velocidad de reacción entre el cromo y el colágeno lo que permite obtener un mayor agotamiento de los baños residuales.

Al trabajar a temperaturas superiores a las normales se produce un aumento de la hidrólisis que hace innecesario la adición de productos alcalinos para la basificación, lo cual facilita la distribución uniforme de la sal de cromo en todo el espesor de la piel, que además absorbe mayor cantidad de óxido de cromo. Al realizar la curtición al cromo en caliente se obtiene un cuero más relleno y más blando que presenta un mejor tacto.

Existen diversos procedimientos de curtición al cromo que en líneas generales se pueden clasificar con se indica a continuación:

1.- Curtición a dos baños: las pieles rendidas o piqueladas se tratan con una solución de bicromato sódico, ácido clorhídrico o sulfúrico y algo de sal. El bicromato en forma de ácido crómico penetra la piel sin dificultad y se distribuye homogéneamente entre las fibras. Para que el bicromato tenga propiedades curtientes debe reducirse previamente la sal de cromo básica. Esta reducción ocurre en un segundo baño en el cual las pieles se tratan con

un agente reductor que normalmente es una solución de tiosulfato sódico en medio ácido.

2.- Curtición a un baño: en este tipo de curtición las pieles piqueladas se curten en una sola operación directamente con sales básicas de cromo trivalente. La curtición al cromo puede realizarse en baño nuevo o bien utilizando todo o parte del baño de píquel. En el primer caso, como las pieles son ácidas y al iniciarse el proceso no están curtidas, hay que añadir sal común al agua para evitar que las mismas se hinchen perjudicando su calidad. Cuando se utiliza el baño de píquel este ya contiene el cloruro sódico necesario para evitar el hinchamiento ácido de las pieles.

Es importante comprender que la propia acidez o alcalinidad de las pieles cuando se introducen en el baño de curtición puede modificar la basicidad del licor de cromo y por consiguiente su poder curtiente. Si se realiza directamente la curtición de pieles en tripa cuyo pH es 12 el cromo precipitará en forma de hidróxido, lo que reduce el grado de curtición y proporciona un cuero duro. Al curtir simplemente pieles desencaladas y rendidas cuyo pH es de 8, aumenta la basicidad del licor de cromo que en parte puede llegar a precipitar y dar sales de cromo muy básicas y por consiguiente muy astringentes que curtirán de preferencia en superficie, pudiéndose endurecer la flor y dar un cuero crispado o arrugado. Al tratar las pieles rendidas a pH ácido alrededor de 4 sólo se produce un ligero aumento de la basicidad que proporciona una buena y completa curtición, acaso con una ligera arruga o crispación. Las pieles piqueladas normales a pH entre 2-3 no producen ningún aumento de la basicidad del licor de cromo con lo cual facilitan la penetración con una flor lisa y flexible. Las pieles piqueladas muy ácidas a pH de 1, pueden incluso reducir la basicidad de la sal de cromo a valores inferiores al 33% y de esta forma reducir las propiedades curtientes de la sal de cromo.

Cuando la sal de cromo es añadida en forma sólida la cantidad de baño del total se reduce al máximo posible y la sal de cromo se añade directamente al total que contiene las pieles piqueladas. En estas condiciones existe una acción mecánica muy fuerte como se trabaja a una concentración elevada de sal de cromo esta se encuentra enmascarada con sulfato, y ello facilita su rápida difusión hacia el interior de la piel.

La disolución de la sal de cromo se inicia al instante de su introducción, pero su solubilización total puede tardar de 30-45 minutos, dependiendo principalmente del tipo de sal de cromo, temperatura del baño y agitación. Inicialmente, la disolución forma complejos de sal de cromo aniónicos enmascarados con sulfatos del tipo:

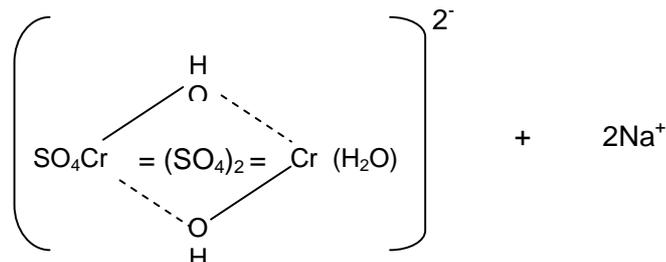


Figura Nº 6: Complejo aniónico de la sal de cromo

Fuente: Adzet, SF.

Con el tiempo este complejo se transforma en catiónico, la velocidad de esta transformación aumenta con la temperatura de la solución y disminuye al aumentar la concentración de cromo en el baño, quedando así:

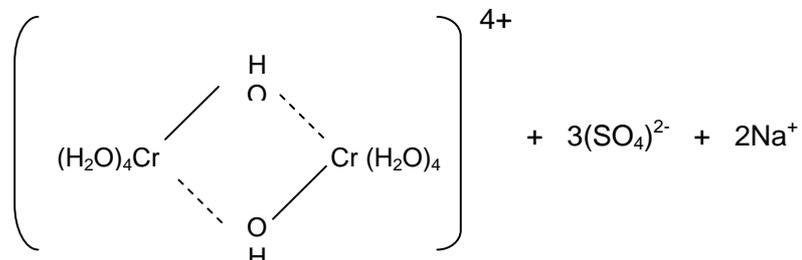


Figura Nº 7: Complejo catiónico de la sal de cromo

Fuente: Adzet, SF.

En la actualidad la mayoría de las pieles curtidas al cromo lo son por el sistema de curtido a un baño, quedando relegada la curtición a dos baños a un pequeño porcentaje ya que es un procedimiento largo y poco controlable, aunque bien conducido proporciona pieles de alta calidad (Adzet; SF).

Una forma de verificar si las pieles han sido bien curtidas es realizando la llamada *prueba de ebullición o hervido*, esta prueba aunque cualitativa es la más empleada a nivel industrial en las procesadoras de pieles y consiste en someter varios trozos de cuero, después del curtido, al agua en ebullición durante 1–3 minutos. Si el cuero no se deforma o encoge, se puede decir que está bien curtido, en el caso contrario se dice que el cuero está mal curtido y hay que someterlo de nuevo al proceso de curtición.

La explicación práctica de la técnica de ebullición es que al estar la piel en tripa formada mayoritariamente por colágeno, está se encoge o deforma alrededor de los 40–60 °C. Cuando la piel en tripa es curtida al cromo, el cromo reacciona con el colágeno de la piel produciendo la estabilización y haciendo que la misma soporte temperaturas de hasta 100 °C. En la tabla N° 1 se observan las diferentes temperaturas de encogimiento para las pieles sin curtir y curtidas (Dudamel, 1999).

Tabla N° 1: Temperatura de encogimiento de la piel (sin curtir y curtida).

MATERIAL	TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO (°C)
Piel de mamífero	62 – 64
Piel tripa	40 – 60
Curtido vegetal	70 – 85
Curtido al cromo	100

Fuente: Dudamel, 1999.

II.4.2.- Química de las sales de cromo.

Una característica destacada del átomo de cromo trivalente es su gran tendencia a la formación de complejos. Éste se asocia con seis moléculas o grupos iónicos dadores de pares electrónicos, tales como las moléculas de agua u otros.

Entre los complejos formados se conocen especies catiónicas, aniónicas y neutras. A continuación se explican algunos términos relacionados con las características fisicoquímicas de estos complejos.

❖ **Basicidad:** la basicidad de un complejo de cromo puede definirse como el porcentaje del total de valencias primarias del átomo de cromo que están ocupadas por grupos hidroxilos.

Cuando el átomo de cromo no tiene ningún grupo básico se dice que su basicidad es nula. Si existe un grupo hidroxilo por cada átomo de cromo su basicidad será 33,33%. Si cada átomo de cromo tiene dos grupos hidroxilos su basicidad será del 66,66%. Y si existen tres grupos hidroxilos por cada átomo de cromo diremos que su basicidad es del 100% lo que corresponde al hidróxido de cromo.

La basicidad es muy importante, ya que sales de cromo con baja basicidad llevan a la obtención de cueros con flor lisa y poros vacíos. Por otro lado, una basicidad elevada lleva a una flor áspera. Un aumento de la basicidad aumenta el poder curtiente de las sales de cromo y disminuye su penetración en la piel. El aumento de la basicidad ocurre cuando se eleva el pH, como consecuencia se produce una sobrecurtición en las capas más externas de las pieles, lo que dificulta la difusión del agente curtiente hacia las capas más internas.

Adicionalmente, a basicidades elevadas los fenómenos de olificación forman agregados mayores que disminuyen su solubilidad y con el tiempo llegan a precipitar.

❖ **Hidrólisis:** las sales de cromo trivalente disueltas en agua presentan hidrólisis ácida, la cual consiste en la incorporación de un grupo hidroxilo al complejo de la sal de cromo, esto se puede apreciar en la siguiente reacción:



Las reacciones de hidrólisis van acompañadas de reacciones secundarias que las complican extraordinariamente. Los principales factores que afectan la hidrólisis son: la concentración de la sal de cromo, la temperatura y el tiempo.

❖ **Olificación:** las soluciones de sales básicas de cromo van evolucionando con el tiempo y se forman agregados moleculares en los cuales pueden existir dos, tres o más átomos de cromo. Las reacciones en las cuales las moléculas básicas de cromo se condensan entre sí para formar agregados moleculares reciben el nombre de olificación, en ellas el grupo hidroxilo que se encuentra unido a un átomo de cromo por una valencia primaria y un enlace coordinado se une a otro átomo de cromo. Realmente las reacciones de olificación consisten en la formación de agregados moleculares de mayor tamaño.

II.4.3.- El cromo y su problemática.

El cromo puede presentarse en los estados de oxidación de II a VI, el estado VI (cromatos y bicromatos) es fuertemente oxidante y el más tóxico. Los dos estados de oxidación más frecuentes en el ambiente, Cr (VI) y Cr (III), son fácilmente interconvertibles, dependiendo la dirección de esta conversión fundamentalmente del pH del medio, de la presencia de condiciones aerobias o anaerobias y de la temperatura.

Más de la mitad de la producción total de cromo se destina a productos metálicos y una tercera parte es empleada en refractantes. El cromo también se emplea para la elaboración de pigmentos, los cuales se utilizan en la industria curtiembre (Chin Pao, 1975).

El cromo es un metal altamente peligroso, el cual tiene efectos nocivos sobre la salud y el ecosistema. En los seres humanos puede producir fibrosis pulmonar y fibrosis hepática, debido a que este metal se acumula en las células; también produce problemas en la piel y daños irreparables en la sensibilidad por atrofia del sistema periférico, son también cancerígenos de pulmón, cavidad nasal y seno paranasal, entre otros (Gil y col., 1999).

Al respecto, la EPA dice que: *"normalmente el cromo se deposita en la piel, pulmones, músculos y grasas pero en cantidades superiores o por largo tiempo, se acumula en el hígado, bazo, espina dorsal, cabello, uñas y placenta. Es decir la presencia de cromo puede provocar cáncer por infección de la sangre"* (EPA, 1995).

Por otro lado, la contaminación del agua superficial y de los sedimentos con cromo no suele repercutir de forma peligrosa en los niveles de cromo en el agua subterránea, debido a la retención del mismo por las partículas del suelo durante el proceso de infiltración. No obstante, en ocasiones se ha observado contaminación en aguas subterráneas con cromo (VI), causando problemas en el abastecimiento de agua potable. El cromo utilizado en las curtiembres dentro de ciertos límites, es dudoso que sea nocivo para el ambiente, el principal problema reside en la posibilidad de transformación del cromo trivalente a hexavalente.

El nivel exacto de cromo que puede ser consumido por humanos sin producir efectos adversos no es aún conocido, sin embargo, un límite de concentración en aguas naturales para el consumo humano de 0,05 mg/l ha

sido adoptado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) como máximo permisible (OPS, 1990). Para el caso particular de la Tenería “El Puma C.A.”, en los reglamentos venezolanos existen una serie de normas denominadas “Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia, Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5305”; las cuales limitan la concentración de cromo en los vertidos a 2 mg/l (Gaceta Oficial, 1999).

Anualmente grandes cantidades de cromo se utilizan en las industrias manufactureras de vidrio, cerámica, fotografía, pigmentos inorgánicos, colorantes y curtido de cuero; generando miles de toneladas de desechos sólidos, potencialmente tóxicos, debido a su alto contenido en cromo.

II. 4.4.- Residuos generados en la etapa de curtido.

Los desechos de curtiembre contienen un número de constituyentes en cantidades variables y significativas, de acuerdo a la materia prima, proceso y producto final. Los materiales que pueden aparecer en los desechos de curtiembres, incluyen entre otros: pelo, pedazos de piel y carne, estiércol, sales, sal común, sales de cromo y sulfuros entre otros.

Los procesos más importantes para convertir la piel en cuero, se efectúan en medios acuosos. Cada etapa del proceso va generando residuos industriales líquidos con diferente grado de contaminación, siendo la más importante en términos de carga orgánica expresada en carga de DBO₅, la etapa de ribera.

Las operaciones de piquelado y curtido tienen una influencia relativamente importante en la toxicidad y salinidad del efluente. Las operaciones de curtido se caracterizan por la generación de residuos líquidos con un pH ácido y un gran contenido de cromo en forma trivalente. Sin embargo, el proceso que contiene el grueso de la oferta del cromo al cuero, no representa una

toxicidad mayor dentro del efluente global. Esto viene a comprobar que las sales de cromo trivalente son de menor toxicidad.

No obstante lo anterior, el cromo seguirá siendo objeto de una verdadera persecución normativa y será mandatorio en las industrias curtidoras aplicar tratamientos a los baños que los contiene. De ahí que se deba procurar confinar el uso del cromo a la menor cantidad de procesos posible y reducir al máximo los volúmenes de agua de los baños que los contengan.

Es de hacer notar que la gran cantidad de cromo en estos efluentes se debe a que este químico es utilizado en exceso para que se lleve a cabo en forma completa la transformación de la piel cruda a piel curtida o cuero.

En la tabla N° 2, se presentan en forma resumida las características típicas de los efluentes residuales de dos procesadoras de pieles venezolanas y se comparan estos valores con los establecidos en el Decreto N° 3219, de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela, referente a las Normas de Clasificación y Control de la Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia. Esta tabla refleja que es evidente realizar un tratamiento de los efluentes antes de enviarlos al ambiente.

II.5.- PRODUCCIÓN LIMPIA.

La industria química difiere de las otras industrias en un aspecto esencial: la unicidad de las transformaciones químicas. La transformación de materias primas en nuevos productos es el resultado de reacciones químicas, que no ocurren completamente en la mayoría de los casos y que vienen acompañadas de reacciones laterales que consumen parte de la energía disponible para la reacción principal. La cantidad y características de los productos y subproductos resultantes dependen de los niveles energéticos presentes en las materias primas utilizadas.

De cualquier manera, estos subproductos son indeseables en la mayor parte de los casos, ya que son difíciles de reusar o reciclar y deben separarse del producto deseado mediante métodos adecuados, convirtiéndose de esta manera en un desecho.

Tabla N° 2: Composición típica de los efluentes combinados no tratados de dos curtiembres venezolanas.

PARÁMETRO	Tenería "A" *	Tenería "B" *	Límites permisibles **
Sólidos sedimentables (ml/l)	10	32	1,0
pH	9,3	11,4	6-9
DBO _{5,20} (mg/l)	490	515	60
DQO (mg/l)	805	1.067	350
Nitrógeno total (mg/l)	17,9	80,7	10
Fósforo total (mg/l)	0,195	0,60	1,0
Aceites y grasas (mg/l)	164,4	113,6	20
Detergentes (mg/l)	0,23	0,11	2,0
Cloruros (mg/l)	2.242	379	1.000
Sulfatos (mg/l)	168,8	516,7	600
Cromo trivalente total (mg/l)	10,87	47	2,0
Cromo hexavalente total (mg/l)	ND	41	0,1

ND: No se determinó

Fuente: *PETA, 1993. **Gaceta Oficial N° 5305, 1999.

No fue sino hasta los años 60 cuando se reconocieron los límites de los ecosistemas y se iniciaron las primeras medidas para su protección. Las industrias y las comunidades decidieron instalar plantas para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos, así como la creación de rellenos para los desechos sólidos.

Estas medidas, conocidas como tratamiento "end of pipe" tuvieron un éxito relativamente rápido en los sectores agua y aire; pero los resultados

obtenidos en plantas de tratamiento y rellenos planificados y operados con deficiencias ilustraron lo inadecuado del manejo de desechos bajo esta concepción, ya que tienden a trasladar la contaminación de un medio a otro, sin reducir la magnitud de los riesgos ambientales asociados (Gujer, 1991).

La producción limpia es un término general que describe un enfoque de medidas preventivas para la actividad industrial. No se trata de una definición legal ni científica que pueda ser sometida a exámenes minuciosos, análisis o discusiones sin sentido. Es un término muy amplio que abarca lo que algunos países llaman minimización de residuos, prevención de la contaminación y otros nombres parecidos, pero también incluye algo más. La producción limpia hace referencia a una mentalidad que enfatiza la producción de bienes y servicios con el mínimo impacto ambiental bajo la tecnología actual y límites económicos. Reconoce que la producción no puede ser absolutamente limpia, pues la realidad práctica asegura que habrá residuos de algún tipo, de varios procesos y productos obsoletos (PNUMA, 1999).

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) adoptó la siguiente definición: ***La producción más limpia es la aplicación continua de una estrategia ambiental preventiva, integrada para los procesos y los productos, con el fin de reducir los riesgos al ser humano y al ambiente.***

Para los procesos de producción, la producción más limpia incluye la conservación de la materia prima y la energía, la disposición de materiales tóxicos o peligrosos y la reducción de las emisiones y de los desechos en la fuente. Para los productos, la estrategia se enfoca a reducir los impactos a lo largo de todo el ciclo de vida de los artículos producidos, desde su creación, pasando por su utilización hasta su disposición final. El énfasis principal es

claro, al igual que la prevención durante el proceso de manufactura, también es importante tomar un enfoque del ciclo de vida para los productos en sí.

La producción más limpia involucra la aplicación del conocimiento, el mejoramiento de las tecnologías y, sobre todo, el cambio de actitudes en muchos lugares.

Dentro de una empresa, el manejo sistemático de los residuos, desde su generación hasta su disposición final, provee transparencia dentro del proceso productivo. Dicho manejo comprende los siguientes aspectos:

- ❖ Determinación de los residuos en la fuente, de acuerdo a su calidad y cantidad.
- ❖ Clarificación de las opciones de reciclaje, tales como el reuso o la valorización de desechos.
- ❖ Reducción de la toxicidad de los residuos que no puedan recibir usos posteriores, con la ayuda de métodos físicos, químicos, biológicos y térmicos.
- ❖ Disposición segura y ambientalmente sostenible de los residuos.
- ❖ Supervisión de todas las etapas con la ayuda de un sistema contable, el cual provea información en cualquier momento acerca del paradero del residuo en cuestión.

El estricto cumplimiento de estos puntos proveerá información segura acerca del tipo, volumen y localización de los residuos, lo cual hace posible delegar claramente las obligaciones y responsabilidades así como la asignación de los costos concernientes al tratamiento y disposición de los residuos de acuerdo al principio “paga el que contamina”. El proceso descrito provee posibilidades de establecer balances para materiales específicos lo cual es la

base de un análisis integrado que parte de la meta de prevenir y minimizar la generación de residuos (Ansari, 1994; Gujer, 1991; Niemczynowicz, 1994).

El control de la contaminación se concentra en el manejo y el tratamiento de desechos después que éstos han sido generados. Dada la tendencia global hacia el ejercicio de controles más estrictos sobre los efluentes industriales, desechos sólidos y emisiones gaseosas, este enfoque tradicional se está volviendo cada vez más caro y sólo incrementa el costo del producto sin darle un valor agregado o mejorar su calidad. En contraste al control de la contaminación, la prevención de la contaminación se concentra en minimizar o eliminar los desechos en su fuente. Como resultado de la reducción de residuos y la mejora en la eficiencia del proceso, las inversiones en prevención de la contaminación o las medidas de producción limpia conducen a ahorros financieros y tienen frecuentemente períodos de recuperación de menos de un año (González, 1998).

II.6.- ACTIVIDADES PARA LA " MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS ".

Una estrategia gerencial y técnica que ha tomado un gran auge en estos últimos años, es la denominada "Minimización de Residuos". Esta tiene como objetivo reducir el volumen o la carga contaminante de los desechos generados durante el proceso productivo. Según el Banco Mundial, destacan tres grupos de actividades en la minimización de residuos, estas son: reducción en la fuente, reciclaje y tratamiento.

Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), el marco conceptual para definir la minimización de residuos se centra en el proceso productivo y las actividades que contempla son sólo reducción en la fuente y reciclaje, no considerando el tratamiento como lo hace la definición del Banco Mundial.

Ahora bien; por reducción en la fuente se entiende cualquier actividad que disminuya la generación de residuos dentro del proceso productivo; por reciclaje cualquier actividad que reduzca el volumen y la carga contaminante de los residuos a través de un uso posterior de aquéllos que tienen un valor económico; y por tratamiento, cualquier actividad que reduzca el volumen y la carga contaminante de los residuos después de su generación y antes de su disposición (CEPIS, 1993a).

La industria curtiembre es una de las industrias en las que la minimización del consumo de agua resulta importante, debido a los grandes volúmenes de efluentes líquidos que genera con alta carga contaminante. Se ha determinado que el consumo de agua depende, entre otros factores, del tipo de producto, la calidad de la materia prima, el proceso y los equipos utilizados, disponibilidad de agua, medidas de control de la contaminación y ubicación de la industria. Así mismo, se ha estudiado el efecto sobre la concentración de los contaminantes que tiene la reducción de los volúmenes de agua, así como las implicaciones que tiene en el tratamiento posterior para su disposición final (Kabdasli y col, 1993).

En la etapa de curtido, casi un tercio del curtiente de cromo aplicado permanece intacto y pasa como residuo a los vertidos de las tenerías. Si bien la sustitución del cromo por otros curtientes sería la alternativa más radical y efectiva, esta propuesta no aparece como una opción posible en un futuro próximo; en primer lugar, porque con ninguno de los productos comerciales conocidos es posible obtener cueros con las características conferidas con el curtido al cromo. Además, desde el punto de vista ecológico los problemas no se eliminarían, sino que serían sustituidos por otros provenientes de las sustancias alternativas que serían vertidas a los cuerpos de agua.

En todos los esfuerzos tendentes a reducir el contenido de cromo en las aguas residuales se debe tener presente que para la industria del cuero

únicamente son aceptables aquellos procedimientos que garanticen la obtención en calidad irreprochable de los cueros que fabrica y sus artículos derivados (CEPIS, 1993b).

II.6.1.- Alternativas para la reducción de la cantidad de cromo en las aguas residuales.

Las alternativas para reducir las cantidades de cromo en las aguas residuales de una tenería pueden dividirse en dos grupos, que son la aplicación de medidas de control en la fuente y la sustitución del producto final, esta última no aplicable en el caso en estudio. Las medidas de control en la fuente involucran la aplicación de buenas prácticas de operación y la modificación tanto de la materia prima e insumos como de la tecnología aplicada en el proceso.

La primera propuesta tendente a mejorar el agotamiento de los baños de curtiente de cromo, consiste en la aplicación de **buenas prácticas de operación** en la empresa, las cuales se basan en la implementación de una serie de procedimientos y/o políticas organizacionales y administrativas destinadas a mejorar y optimizar los procesos productivos y a promover la participación del personal en actividades destinadas a lograr la minimización de los residuos. Dentro de estas prácticas se incluyen las políticas de personal, como capacitación o uso de incentivos, las medidas de prevención de pérdidas y las mejoras en los procedimientos, como la implementación de sistemas de documentación adecuadas, la optimización del manejo y almacenamiento de materias primas, el control de inventario, la programación de la producción.

Como ejemplo de buenas prácticas de operación se pueden mencionar las siguientes:

- ❖ Capacitación permanente del personal sobre condiciones del proceso, manejo de materiales y salud ocupacional.
- ❖ Desarrollo de manuales de operación y procedimiento incluyendo desde listas de verificación o figuras de llamado de atención para los operarios, hasta manuales para el personal profesional, con el fin de clarificar y/o modificar operaciones del proceso para aumentar la eficiencia y controlar las pérdidas.
- ❖ Optimización de operaciones de almacenamiento y manejo de materias primas así como de control de inventario. Uso de las materias primas e insumos en las cantidades exactas para cada trabajo.
- ❖ Optimización de los programas de producción y mantenimiento preventivo de los equipos con el fin de evitar accidentes, fugas, derrames o fallas de equipos. Esto incluye el chequeo y revisión de bombas, válvulas, empaques, filtros, equipos de seguridad, entre otros.
- ❖ Uso de incentivos al personal, no sólo del tipo monetario. Los empleados se comprometen más con la aplicación de medidas de prevención si saben que obtendrán algún tipo de beneficio directo o indirecto, o un reconocimiento por su desempeño.

La aplicación de las buenas prácticas de operación, en muchos casos, no es suficiente para disminuir el contenido de cromo en los efluentes residuales, por lo que se debe considerar realizar **cambios en la materia prima y los insumos**; lo que incluye la sustitución del cromo por otro curtiente, la reducción de la oferta de óxido de cromo y el uso de los llamados curtientes modernos, entre ellos: curtientes de cromo autobasificantes, sulfato de cromo enmascarado y curtientes de cromo enmascarados con grupos orgánicos.

La sustitución del cromo por otro curtiente no ha conseguido imponerse hasta ahora en la práctica, ya que con esto se pierde la posibilidad de

producir cueros estables al agua hirviendo; la reducción de la oferta de cromo aunque no es tan fácil de aplicar, debido a que requiere de un control estricto para mantener la calidad del producto, parece ser una de las opciones más viables.

Los curtientes de cromo autobasificantes en forma de polvo basados en los sulfatos de cromo que contienen componentes neutralizantes con efecto retardado dan lugar a un incremento de la astringencia del curtiente. Con esta clase de curtientes se logra obtener contenidos de cromo en el cuero tan elevados como los obtenidos en los usuales procesos de curtición, empleando cantidades inferiores de óxido de cromo (CEPIS, 1997).

El enmascaramiento del sulfato de cromo representa una valiosa ayuda en la obtención de pieles de flor fina, llenas y suaves; a tal efecto, dichos productos no se disuelven antes del empleo sino que se añaden en polvo. Las soluciones frescas que de este modo se forman durante el curtido, ocasionan un bloqueo pasajero del sulfato, bloqueo que desaparece después en la curtición. Esto significa que el curtiente es poco activo como tal, a causa del enmascaramiento, lo cual resulta ventajoso para el curtido inicial de las pieles. Si en lugar de ello, el mismo curtiente fuera disuelto antes, el efecto de bloqueo sulfático desaparecería ya antes de iniciarse la curtición (Petruzzelli y col, 1994).

Existen curtientes de cromo que no requieren basificación alguna, se trata de productos de cromo en forma de polvo y enmascarados con grupos orgánicos. En principio se utilizaron como agentes enmascaradores ciertas sales de los ácidos fórmico y acético. Los curtientes de cromo enmascarados parcialmente con formiato o con acetato causan otra propiedad muy peculiar: ya que las soluciones recién preparadas con estos curtientes pueden ser mezcladas con una cantidad considerablemente mayor que la teórica de carbonato sódico hasta que empieza a producirse enturbamientos o

precipitados. Este enmascaramiento desaparece también en el transcurso de unas horas y se diferencia del enmascaramiento inorgánico, únicamente porque el efecto es mucho más acentuado (CEPIS, 1997).

Entre las medidas que se pueden aplicar para hacer **cambios en la tecnología** se tienen el aumento de la temperatura de curtido y el “acortamiento” de los baños, estas son de aplicación relativamente fácil. Adicionalmente se puede aumentar el pH del medio, sin embargo esto no es tan sencillo de llevar a cabo pues requiere de un control estricto para no alterar la calidad de los cueros. El aumento del tiempo de curtición no es aplicable en muchos casos, ya que depende del ritmo de producción establecido por la industria. Estas medidas estarán siempre en los inicios de todas las consideraciones relativas a la mejora del agotamiento del cromo en los baños de curtición debido a que su puesta en práctica es suficientemente conocida (CEPIS, 1997).

También se considera una medida de cambio de tecnología la aplicación de la técnica de curtición al cromo con agotamiento integral, la cual surge debido a que una de las principales dificultades de la eliminación del curtiente cromo, sin combinar, procedente de una curtición al estilo convencional, radica en la captación del curtiente que se encuentra libre en el cuero húmedo. Este método consiste en añadir a la curtición productos que permitan agotar todo el cromo del baño de curtición. Para esto se pueden utilizar sales de cromo comerciales preparadas para ello, o bien sales de cromo normales a las cuales se les añaden compuestos aminados, productos minerales del tipo silicatos alumínicos sódicos o bien ácidos policarboxílicos.

Una curtición con este método proporciona un cuero con la misma calidad que se obtiene cuando se aplica cualquier otra modalidad de curtido, como modificación del pH del baño, temperatura, tiempo de curtición o

concentración del baño. Sin embargo, cada vez más se constatan los límites de este método debido a que no se puede llegar por debajo de las cantidades residuales de cromo que legalmente están prescritas para el vertido de las aguas residuales en los cauces públicos (CEPIS, 1997; CUERONET, 2002).

II.6.2.- Alternativas para el reciclaje del cromo sin combinar contenido en las aguas residuales.

* Reciclaje Directo: Las alternativas para el reciclaje directo se pueden observar en la figura N° 8.

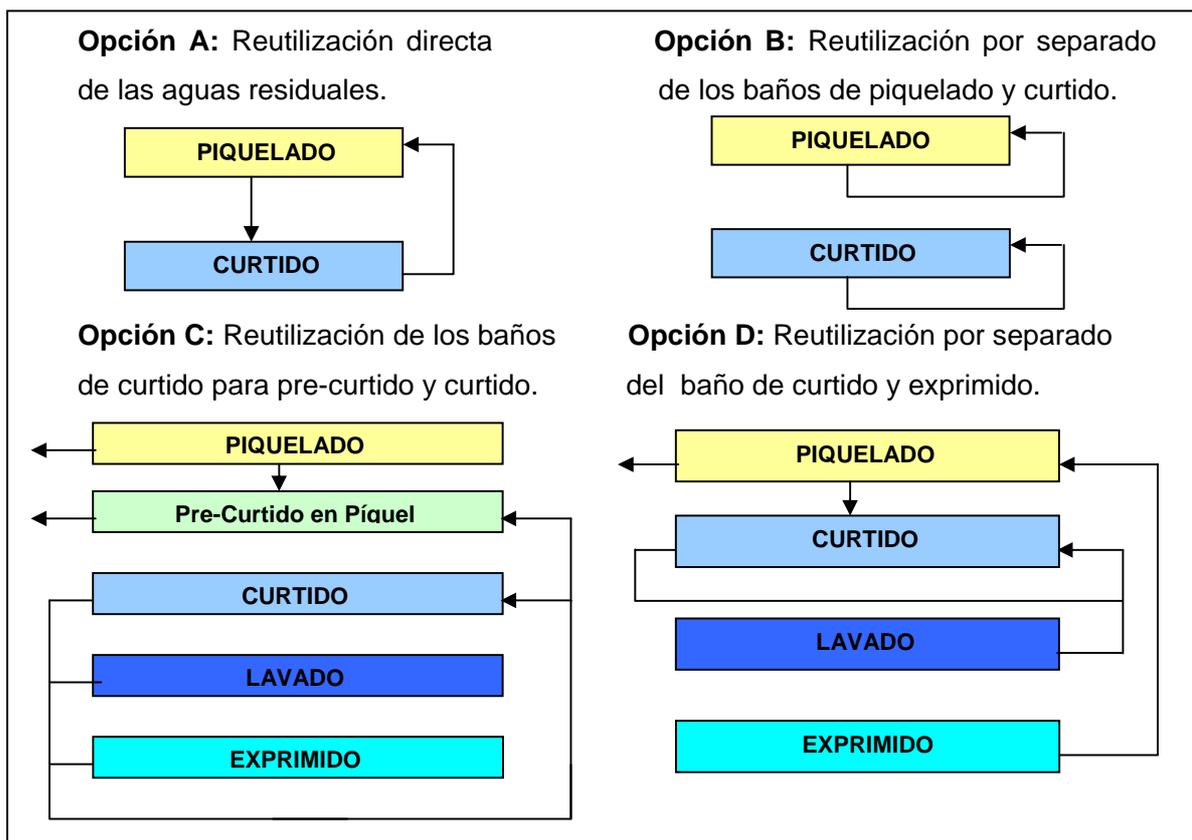


Figura N° 8: Esquema de las alternativas para el reciclo directo del cromo.
(Fuente: UNIDO, 2000).

El reuso de los baños residuales de curtición consiste en almacenar el baño residual, ajustar nuevamente las condiciones de concentración de sal, ácido y cromo y reutilizarlos directamente. La opción A es aplicable en aquellos casos en donde la curtición no emplea agentes basificantes, ya que éstos interfieren en la realización adecuada del piquelado.

La inserción de los baños de lavado y exprimido en el reciclaje resulta problemática, dado que incluso en la curtición con baño corto, sus volúmenes son excesivamente grandes. Por el mismo motivo, no puede ni siquiera pensarse en la incorporación de los baños de recurtición. Los esquemas antes descritos poseen ciertas ventajas y desventajas las cuales se enumeran en la tabla N° 3.

Tabla N° 3: Cuadro comparativo del reuso directo.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Disminuye el consumo de cloruro de sodio y de óxido de cromo.	Se requieren recipientes de gran capacidad para almacenar los baños.
Reduce la cantidad de cromo en las aguas residuales.	Se requiere la filtración de los baños antes de ser reusados.
Reduce la concentración de sales en las aguas residuales.	Se requieren algunos cambios en el proceso de curtido.
Reduce el consumo de agua.	Se requiere de un estricto sistema de control.
No se requieren químicos adicionales.	Algunas diferencias en la coloración del cuero pueden ser obtenidas.
Se pueden reusar los baños indefinidamente.	Se requiere de una inversión de capital elevada.
No se pierde la calidad del cuero.	Se incrementan los costos de operación.

* Reciclaje Indirecto: La recuperación del cromo que se encuentra sin combinar en los efluentes residuales de la etapa de curtido mediante la precipitación química, constituye una forma indirecta de reciclaje y reuso del mismo. El principio está basado en la recuperación del cromo contenido en las aguas residuales mediante precipitación, separación y redisolución con ácido para ser reusado. Dos opciones están disponibles y se pueden apreciar en la figura N° 9.

La reacción de precipitación en la opción A es rápida, sin embargo se requiere de un polielectrolito para la coagulación del precipitado y de un filtro prensa para separar el agua del gran volumen de suspensión formada. La reacción de precipitación con óxido de magnesio es lenta, sin embargo la velocidad de sedimentación es mayor por lo que no se requiere de filtros para separar el sobrenadante.

El cromo recuperado mediante la tecnología de precipitación química debe ser disuelto del precipitado formado, ajustando la basicidad al valor deseado en el proceso para poder ser introducido nuevamente con el cromo fresco al proceso de curtición. Esta alternativa permite recuperar también el cromo proveniente del escurrido y el del primer baño de lavado después del rebajado.

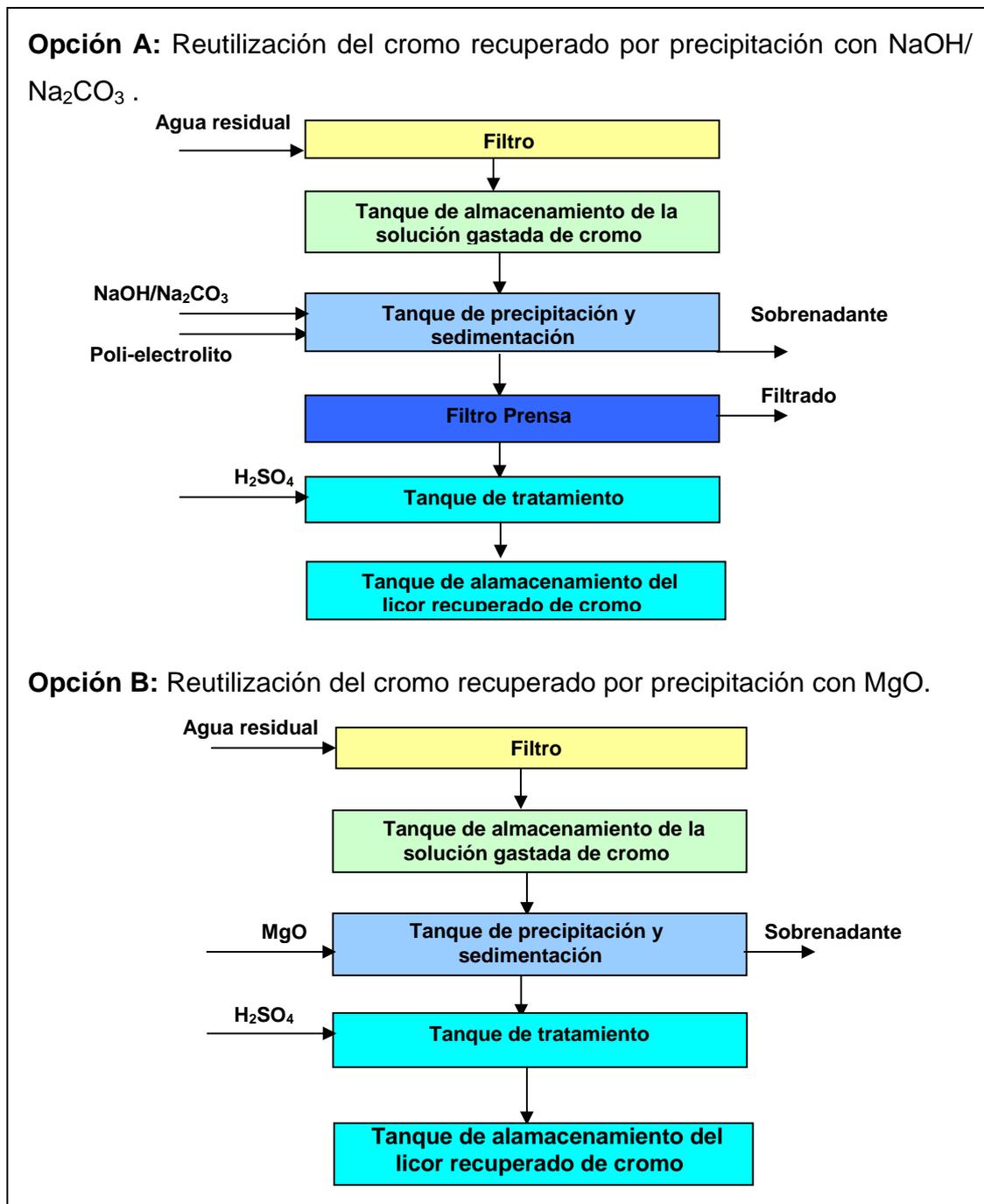


Figura Nº 9: Esquema de las alternativas para el reciclaje indirecto del cromo (Fuente: UNIDO, 2000).

Los esquemas antes descritos de reuso indirecto poseen ciertas ventajas y desventajas las cuales se enumeran en la tabla N° 4.

Tabla N° 4: Cuadro Comparativo del reuso indirecto.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Disminuye el consumo de óxido de cromo.	Se incrementa la descarga de sales neutras.
Reduce la cantidad de cromo en las aguas residuales.	Se requiere la filtración de los baños antes de ser reusados.
Mínimos cambios en el proceso de curtido.	Se requieren químicos adicionales.
Se tratan todos los baños residuales de la etapa de curtido.	Se requiere de un estricto sistema de control.
No se requieren equipos de gran capacidad.	Algunas diferencias en la coloración del cuero pueden ser obtenidas.
Se puede reusar indefinidamente el cromo recuperado.	Se requiere de una inversión de capital elevada.
No se pierde la calidad del cuero.	Se incrementan los costos de operación.

II.6.3.- Alternativas para el tratamiento de las aguas residuales con alto contenido de cromo.

A continuación se explican detalladamente todas las alternativas que existen para el tratamiento de las aguas residuales con cierto contenido de cromo, que no pudieron ser recicladas al proceso productivo.

❖ **Adsorción.**

La adsorción es la transferencia selectiva de uno o más solutos de una fase fluida a un lote de partículas sólidas. La selectividad común de un sorbente entre el soluto y el fluido portador o entre varios solutos, hace posible la separación de ciertos solutos presentes en el fluido portador o entre sí. Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos de estructura amorfa y microcristalina. Los más utilizados a gran escala incluyen el carbón activado, la alúmina activada, el gel de sílice, la tierra de Fuller, otras arcillas y las mallas moleculares (PERRY, 1996).

Diversas pruebas a escala de laboratorio han sido llevadas a cabo con el fin de probar la efectividad de ciertos adsorbentes en la recuperación de cromo de las aguas de desecho de las tenerías. Las pruebas consisten en un sistema tipo batch, formados generalmente por matraces de 250 ml, a los cuales se le agrega cierta cantidad de agua de desecho y material adsorbente, igualmente se prepara una muestra en blanco (no contiene material adsorbente). La solución es agitada continuamente por un tiempo predeterminado para favorecer la adsorción del cromo. Concluida esta operación la muestra es centrifugada y se retira el líquido sobrenadante para determinar el cromo presente, el cual se mide utilizando el método espectrofotométrico. La cantidad de cromo adsorbido es el resultado del balance de masa entre la concentración que se tiene en la muestra en blanco y la que se tiene en el líquido sobrenadante. Con el fin de determinar el efecto de ciertas variables, como el pH inicial, la concentración inicial de cromo, la temperatura y el tiempo de adsorción, las pruebas se llevan a cabo variando estos parámetros (CYTED, 2000).

❖ Intercambio iónico

En el intercambio iónico, especies de tipo molecular con cargas positivas (cationes) o negativas (aniones) que existen en el fluido, por lo general en solución acuosa, reemplazan iones no semejantes con el mismo tipo de carga que inicialmente se encontraban en el sólido. La mayor parte de los intercambiadores de iones a gran escala se basan en resinas sintéticas, ya sea preformadas y posteriormente sometidas a una reacción química, como el poliestireno, o formadas a partir de monómeros activos (ácidos olefínicos, aminas o fenoles). También son empleadas las zeolitas naturales y sintéticas (PERRY, 1996).

El intercambio iónico aplicado a la remoción de compuestos inorgánicos consiste en pasar el efluente sucesivamente sobre un intercambiador catiónico sólido y un intercambiador aniónico sólido, los cuales reemplazan los cationes y aniones por H^+ y OH^- , respectivamente. El resultado neto es que cada equivalente de sal es reemplazado por un mol de agua.

Un proceso a escala de laboratorio consiste en cuatro etapas. La etapa 1 comprende la oxidación de Cr^{+3} a Cr^{+4} usando persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$). En la segunda etapa, el efluente líquido pasa a través de una resina Amberlite de intercambio catiónico donde el Na^+ del efluente es completamente removido. El Cr^{+4} en la forma de $Cr_2O_7^{-2}$ pasa inalterado a través de la resina, pero en la etapa 3 es reducido por metanol a Cr^{+3} el cual es luego removido por una segunda resina de intercambio iónico en la etapa 4. En el efluente final aparecerían sulfato y formiato, aniones que ya existen en los licores de las tenerías, por lo que no se requeriría de nuevos métodos de tratamiento de efluentes (Santiago y col, 1992; Tiravanti y col, 1997).

❖ Precipitación Química.

El proceso de precipitación química se puede realizar por carga o semicontinuo bajo condiciones ambientales, frecuentemente la precipitación es el método más costoso y efectivo para reducir la concentración de los metales en los efluentes líquidos.

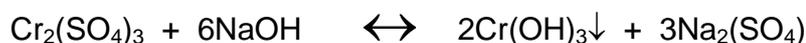
Antes de realizar la precipitación, el efluente puede ser químicamente tratado para reducir el cromo hexavalente en cromo trivalente (el cromo hexavalente no se precipita como un hidróxido metálico).

Los agentes precipitantes más utilizados para realizar la precipitación son el hidróxido de sodio (NaOH), el óxido de calcio (CaO), el óxido de magnesio (MgO), el carbonato de sodio (Na₂CO₃), entre otros. El agente precipitante es agregado al efluente y mezclado intensamente en un tanque durante 10 - 15 minutos. Aumentando la concentración del precipitante, varias especies de hidróxidos metálicos se forman en fracciones de segundos. Debido a que el proceso de precipitación forma precipitados químicos coloidales, es necesario un mezclado adicional para aumentar la estabilización del hidróxido metálico a precipitar.

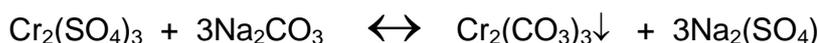
El efluente líquido es mezclado suavemente durante 15 - 30 minutos, el floculado estabilizado puede ser fácilmente removido en la siguiente etapa de sedimentación. Algunos polímeros frecuentemente son utilizados durante la floculación para aumentar la aglomeración de las partículas. El precipitado metálico floculado se remueve del efluente por una técnica convencional de sedimentación.

El incremento del pH (usualmente a 10 o más) minimiza la interferencia de los agentes y se alcanza la óptima remoción del cromo (Moore, 1998). Las reacciones que se llevan a cabo para precipitar químicamente el cromo en estado de oxidación +3 son las siguientes:

Con hidróxido de sodio (soda cáustica):



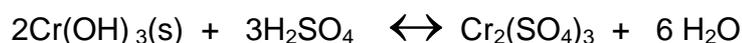
Con carbonato de sodio (soda Ash):



Con óxido de calcio y óxido de magnesio:



La reacción que se lleva a cabo para remover el cromo consiste en la disolución del precipitado ya sedimentado con ácido sulfúrico (CYTED, 2001c):



❖ Procesos de Membranas

Los procesos de membranas consisten en la utilización de estructuras porosas para la separación de partículas de una fase líquida mediante la aplicación de una fuerza impulsora, que puede ser un gradiente de presión, concentración o un potencial eléctrico.

En el caso de que la fuerza impulsora sea un gradiente de presión, ciertos componentes de un efluente pueden ser capaces de atravesar la membrana desde el lado de alta presión al de baja presión, obteniéndose dos corrientes líquidas: el permeado y el rechazo. En función de la fuerza impulsora, el tamaño de la partícula que se puede separar y el tipo de membrana, los procesos de membrana se pueden clasificar en: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, electrodiálisis y osmosis inversa (CYTED, 2001a).

A escala de laboratorio los ensayos consisten en bombear la corriente de alimentación a los módulos de membranas y controlar el caudal, el pH, la conductividad de las tres corrientes implicadas en el proceso (alimentación, permeado y rechazo) y las presiones de entrada y salida en los módulos de membranas, evaluándose la estabilidad de las condiciones de operación y el grado de ensuciamiento de las membranas. Así mismo, mediante la toma de muestra de las tres corrientes y su posterior caracterización se determina la efectividad de la eliminación del cromo del efluente.

La gran ventaja de este método frente a otras tecnologías como la precipitación química; es que se recupera el cromo para reciclo con muy buena calidad y no se genera la gran cantidad de lodo contaminado como en el proceso tradicional de precipitación. Al igual que para el proceso de intercambio iónico, al eliminar el cromo del agua residual cargada con el metal, se va a producir un agua con baja concentración; pero también se va a generar un residuo altamente cargado de cromo que hay que finalmente tratarlo para poder disponerlo en forma segura (Dudamel,1999).

CAPÍTULO III:
MARCO METODOLÓGICO

En este trabajo se estudia la aplicabilidad del concepto de producción limpia a la etapa de curtido de una curtiembre. Para el logro de los objetivos planteados se ha propuesto dividir este estudio en tres etapas, las cuales se presentan a continuación:

1.- *Búsqueda de Información y Definición de Alcances:* esta etapa del estudio contempla la preevaluación y el balance de materia, tal como se explica a continuación.

Para comprender el proceso en estudio se realizó un recorrido inicial por toda la planta con el fin de entender las operaciones que se realizan y cómo están interrelacionadas entre sí. Durante este recorrido se realizaron observaciones visuales y verbales.

Con el objeto de determinar las variables de proceso que influyen en la calidad del producto y en la generación de residuos, este estudio se completó con la revisión bibliográfica de la literatura especializada y de la información disponible en internet referente al proceso productivo en general.

Posteriormente, se realizó el diagrama de flujo del proceso, donde se indica el camino que sigue la materia prima desde su ingreso al proceso hasta su conversión como producto final, señalando así mismo las materias primas e insumos consumidos, servicios utilizados y subproductos obtenidos, sean desechos o no.

Los datos recopilados en esta etapa del estudio fueron la base para la elaboración del balance de masa, el cual permitió cuantificar en forma precisa las entradas y salidas del proceso. El balance de masa resulta del promedio de una serie de medidas que se tomaron durante la realización de las pruebas experimentales de reducción en la fuente, ya que de las mismas se extrajeron los valores necesarios para su realización.

Determinación de las entradas: se estableció la entrada neta de materia prima y agua al proceso, tomando en cuenta cualquier pérdida ocurrida durante las etapas de dosificación, almacenamiento y transporte de las mismas. La masa de entrada al proceso se determinó directamente por el peso de la piel, el agua y los otros insumos, tales como sal, ácido, cromo, bicarbonato de sodio y otros.

Determinación de las salidas: se cuantificaron las salidas del proceso, entre las que se incluyeron el producto principal, los residuos líquidos que necesitan ser almacenados y/o enviados fuera del local para su disposición y los residuos reutilizables o reciclables. La masa del efluente residual que sale del proceso se determinó a través de la medición directa del volumen y la densidad. Así mismo, la masa del producto final se determinó por el peso de la piel curtida. Por otro lado, la masa de cromo presente en el efluente se determinó a través de la medición por absorción atómica de su concentración.

En la tabla N° 5 se presentan los parámetros tomados en cuenta para la elaboración del balance de masa.

Una vez realizada la descripción del proceso productivo y el balance de masa se procedió a la planificación de un programa de caracterización, el cual permitió conocer en detalle las características de la corriente de salida de la etapa de curtido y establecer los efectos que tiene dicha descarga sobre la salud y el medio ambiente bajo las condiciones actuales de operación.

Tabla N° 5: Datos empleados en el balance de masa.

PARÁMETRO
Peso de la Piel Fresca (Kg)
Peso de la Piel Curtida (Kg)
Volumen de Agua (l/piel)
Cantidad de Sal (%)
Densidad del Baño de Piquelado (°Be)
Cantidad de Ácido Sulfúrico (%)
Cantidad de Cromo (%)
Volumen de Agua Residual (l/piel)
Densidad del Agua Residual (Kg/l)
Volumen de Agua de Lavado (l/piel)
Volumen de Agua Residual de Lavado (l/piel)

La caracterización del efluente residual del proceso de curtido se realizó de la siguiente manera:

- ❖ Se captó la muestra por el orificio de descarga manual del botal.
- ❖ Se determinaron los parámetros más representativos contemplados en el decreto N° 3219 para vertidos líquidos, entre los cuales destacan: temperatura, pH, cromo total, demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO), para esto se tomó en cuenta la capacidad de medición del componente deseado con la precisión y exactitud requerida, la disponibilidad de materiales y equipos. En la tabla N° 6 se observan los equipos y metodologías empleadas para determinar los parámetros.

Tabla N° 6: Parámetros analíticos a determinar en la caracterización

PARÁMETRO	MÉTODO	CÓDIGO SM WW*
Temperatura	Termómetro	—
pH	Electrométrico	4500-H ⁺ B
Cromo total	Absorción Atómica	3500-Cr B
DBO	Diluciones	5210 B
DQO	Reflujo Abierto	5220 B

*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA-AWWA-WEF, Edición 20,1998.

Una vez realizada la caracterización necesaria para definir las características tóxicas y contaminantes de los residuos líquidos generados, se procedió a la comparación con los límites de emisiones y descargas establecidos en el Decreto Ambiental N° 3219 referente a las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia.

2.- Selección de las Alternativas: en esta etapa se revisaron las técnicas existentes en la prevención y control de la contaminación en la industria curtiembre, haciendo énfasis en la etapa de curtido. Para ello se hizo la búsqueda de información relacionada con tecnologías limpias y tratamiento de efluentes líquidos.

Las técnicas de minimización de residuos para la prevención de la contaminación pueden dividirse en tres grandes categorías, las cuales son: reducción en la fuente, recuperación y reciclaje de los residuos y tratamiento de los mismos.

En primer lugar, con el fin de corregir las malas prácticas de operación llevadas a cabo en la tenería en estudio, se procedió a identificar aquellas

operaciones que generaban pérdidas de materia prima e insumos y se plantearon las medidas que se pueden tomar para evitarlas. Los porcentajes de pérdida fueron determinados mediante el registro de las observaciones realizadas durante la etapa de preevaluación de este estudio; considerándose como un valor adecuado una pérdida de sal de cromo del 1,5%, de ácido sulfúrico y de sal de 0,5%, todos con respecto al peso promedio de una carga de 100 cueros.

Para determinar la cantidad de agua que se consume y/o pierde durante la realización del proceso, se midió el tiempo de llenado de un recipiente de volumen conocido y el tiempo que tardaba la operación en la que se consumía y/o perdía.

Para la evaluación económica de las medidas destinadas a evitar las malas prácticas de operación se consideró que la empresa procesa tres cargas de 100 cueros cada una a la semana, lo que se traduce en 156 cargas al año. Así mismo, a pesar de que la empresa posee su propio pozo del que extrae el agua que requiere para todas sus operaciones, se consideró el gasto que involucra el consumo de agua debido a que actualmente se encuentra en discusión el Reglamento de la Ley Orgánica para la Prestación de los Servicios de Agua Potable y Saneamiento, el cual establece en su artículo N° 121 que los beneficiarios de las concesiones, asignaciones y licencias de aprovechamiento de agua, aportarán una contribución especial de 0,895 Bs/l, en caso de aprobarse dicha ley (HERNÁNDEZ, 2004). Adicionalmente, para la evaluación económica no se consideraron los costos asociados a energía eléctrica, debido a que se hace imposible cuantificar el consumo de energía en la operación de curtido, ni los costos asociados a la mano de obra, debido a que el proceso de curtido es totalmente automatizado y las operaciones

manuales son muy reducidas por lo que el ahorro obtenido sería despreciable.

Las pruebas de minimización de residuos que se realizaron en este estudio fueron, las de reducción en la fuente y el reciclaje de los baños de curtido. Las alternativas de tratamiento de los residuos fueron estudiadas y evaluadas luego de haber aplicado las otras dos alternativas, pero no se realizaron pruebas experimentales de ellas, debido a que no se cuenta con los equipos e instalaciones requeridas para su realización.

El diseño experimental de las pruebas de reducción en la fuente se realizó siguiendo un diseño factorial 2^k , donde k es igual a 3 (Montgomery, 1991). Las variables estudiadas fueron la cantidad de óxido de cromo agregado al proceso de curtido, el nivel del pH del baño de piquelado y la temperatura de curtido. Los niveles establecidos para estas variables fueron los empleados actualmente en la empresa y valores por encima o por debajo de éstos según el caso en estudio. En la tabla N° 7 se pueden observar las pruebas que se llevaron a cabo y los niveles establecidos en las mismas.

Tabla N° 7: Variables involucradas en las pruebas de minimización.

Variable	Objetivo	Nivel Alto (+)	Nivel Bajo (-)
Cantidad de óxido de cromo	Disminuir	6%	5%
Temperatura de curtido	Aumentar	50 °C	40 °C
pH (Cantidad de ácido)	Disminuir	2,0%	1,7 %

Las pruebas planificadas mediante el diseño factorial 2^3 fueron:

1. Realizar el curtido sin variar ninguna de las variables involucradas en el proceso para estudiar la variación de la concentración del cromo en el baño de curtido con respecto al tiempo.
2. Disminuir la cantidad de óxido de cromo añadido al proceso.
3. Aumentar el pH del baño de piquelado disminuyendo la cantidad de ácido agregado en el mismo.
4. Aumentar la temperatura de curtición.
5. Disminuir la cantidad de óxido de cromo y aumentar el pH.
6. Disminuir la cantidad de óxido de cromo y aumentar la temperatura de curtido.
7. Aumentar el pH y la temperatura.
8. Disminuir la cantidad de óxido de cromo, aumentar la temperatura y el pH.

Así mismo, se consideró conveniente realizar una prueba adicional modificando la forma de dosificar la sal de cromo al proceso para observar su efecto sobre la concentración de cromo en el efluente residual de la etapa de curtido.

Pruebas de Reducción.

El procedimiento general que se siguió para llevar a cabo experimentalmente las pruebas para disminuir la cantidad de cromo presente en el agua residual fue:

- ❖ Se tomó una piel previamente descalcada y se introdujo en el botal experimental que se muestra en el anexo N° 1, donde se llevó a cabo el proceso de piquelado tradicional que se realiza en la empresa. En aquellas pruebas en donde se requería aumentar el pH se disminuyó la cantidad de ácido sulfúrico.

- ❖ Se realizó el proceso de curtido modificando la variable en estudio. La cantidad de cromo inicial presente en el baño se determinó a partir de la masa de la piel y la composición de la sal de cromo, como se muestra en la ecuación 3 del anexo N° 2.
- ❖ Se sometió el cuero a la prueba de ebullición, si el cuero no se deformaba se consideraba que éste quedó bien curtido. En caso contrario, se concluía que el cuero estaba mal curtido y se detenían las pruebas.
- ❖ Se determinó la cantidad de cromo residual a partir del volumen y la concentración de cromo en el agua residual de curtido, la cantidad fijada al cuero se determinó por diferencia entre el cromo inicial y el cromo residual. Las ecuaciones 5 y 6 del anexo N° 2 muestran cómo se realizan estos cálculos.

En la tabla N° 8, se muestran las condiciones a las que se llevaron a cabo las pruebas para reducir el contenido de cromo en las aguas residuales.

Tabla N° 8: Condiciones de las pruebas de reducción.

PARÁMETRO
Peso de la Piel Fresca (Kg)
Volumen de Agua (l)
Cantidad de Sal (%)
Cantidad de Ácido Sulfúrico (%)
Cantidad de Cromo (%)
Tiempo de Curtido (h)

Pruebas de reciclaje directo.

El procedimiento general que se siguió para llevar a cabo experimentalmente las pruebas de reciclaje del baño de curtido fue:

- ❖ Se llevó a cabo el primer ciclo de curtido siguiendo el procedimiento convencional para el piquelado y curtido empleado por la curtiembre.
- ❖ Luego de completar el primer ciclo de curtido, la solución gastada de cromo fue recolectada en un recipiente y se determinó la cantidad de cromo presente en el mismo midiendo su concentración por el método de absorción atómica.
- ❖ Se agregó ácido sulfúrico y sal a la solución gastada de cromo para obtener los valores adecuados de densidad y pH del baño de piquelado. Para verificar si la solución reconstituida era adecuada se midió el pH y la gravedad específica.
- ❖ Una vez alcanzado el balance adecuado entre ácido y sal, la solución gastada se introdujo al botal experimental y se usó para piquelar una nueva piel siguiendo el proceso tradicional.
- ❖ Se agregó el agente curtiente a la solución. A partir de la concentración de cromo y el volumen del agua residual a reciclar, se determinó el cromo contenido en el agua residual, luego por diferencia entre éste y el cromo inicial se obtuvo la cantidad de cromo a adicionar como se muestra en la ecuación 11 del anexo N° 2.
- ❖ El resto del proceso de curtido se realizó siguiendo los procedimientos normales de la curtiembre.
- ❖ Se sometió el cuero a la prueba de ebullición para verificar el curtido del mismo. La solución gastada de cromo fue nuevamente recolectada en un recipiente y reusada para piquelar y curtir una nueva piel.

- ❖ Se determinó el cromo absorbido a partir de la diferencia entre el cromo residual y el cromo inicial, el ahorro en cromo se determinó a través de la relación entre el porcentaje de sal de cromo convencional y el porcentaje seleccionado. Las ecuaciones 6 y 7 mostradas en el anexo N° 2 muestran la realización de estos cálculos.

El procedimiento general que se siguió para llevar a cabo experimentalmente las pruebas de reciclaje por separado del baño de piquelado y curtido fue:

- ❖ Se llevó a cabo el primer ciclo de piquelado siguiendo el procedimiento convencional, al finalizar esta etapa se almacenó parte del baño.
- ❖ El baño de piquelado restante en el botal se empleó para realizar el primer ciclo de curtido siguiendo el procedimiento tradicional empleado por la curtiembre.
- ❖ Luego de completar el primer ciclo de curtido, la solución gastada de cromo fue recolectada en un recipiente y se determinó la cantidad de cromo presente en el mismo.
- ❖ Se agregó ácido sulfúrico y sal a la solución gastada de piquelado para obtener los valores adecuados de densidad y pH. Para verificar si la solución reconstituida era adecuada se midió el pH y la gravedad específica.
- ❖ Una vez alcanzado el balance adecuado entre ácido y sal, la solución gastada se introdujo al botal experimental y se usó para piquelar una nueva piel.
- ❖ Al finalizar el piquelado, el baño residual se descargó completamente y se almacenó.

- ❖ Se introdujo el baño reciclado de curtido al botal y se agregó la cantidad necesaria de sal de cromo a la solución. A partir de la concentración de cromo y el volumen del agua residual a reciclar, se determinó el cromo contenido en el agua residual, luego por diferencia entre éste y el cromo inicial se obtuvo la cantidad de cromo a adicionar como se muestra en la ecuación 11 del anexo N° 2.
- ❖ El resto del proceso de curtido se realizó siguiendo los procedimientos normales de la curtiembre.
- ❖ Se sometió el cuero a la prueba de ebullición para verificar el curtido del mismo. La solución gastada de cromo fue nuevamente recolectada en un recipiente y reusada para curtir una nueva piel.
- ❖ Se determinó el cromo absorbido a partir de la diferencia entre el cromo residual y el cromo inicial, el ahorro en cromo se determinó a través de la relación entre el porcentaje de sal de cromo convencional y el porcentaje seleccionado. Las ecuaciones 6 y 7 del anexo N° 2 muestran la realización de estos cálculos.

En la tabla N° 9, se muestran las condiciones a las que se llevaron a cabo las pruebas para reusar directamente el cromo sin combinar contenido en las aguas residuales de la etapa de curtido.

Tabla Nº 9: Condiciones de las pruebas de reuso directo

PARÁMETRO
Peso de la Piel Fresca (Kg)
Volumen de Agua Fresca (l)
Agua de Curtido a Reciclar (l)
Agua de Píquel a Reciclar (l)
Cantidad de Sal (%)
Cantidad de Ácido Sulfúrico (%)
Agua Fresca a adicionar en el Curtido (l)
Cromo en Agua Residual de Reciclo (Kg)
Cromo Fresco a adicionar (Kg)
Tiempo de Curtido (h)

Pruebas de reciclaje indirecto.

El procedimiento general que se siguió para llevar a cabo experimentalmente las pruebas de recuperación y reuso del cromo contenido en las aguas residuales de la etapa de curtido fue:

- ❖ Se captó un litro de efluente residual y se le determinó el contenido de cromo mediante la medición por absorción atómica de su concentración.
- ❖ Se determinó la cantidad requerida de agente precipitante mediante las relaciones estequiométricas y se agregó a la solución de efluente contenida en un beaker. La solución fue agitada durante 15 minutos.
- ❖ La concentración de cromo en el sobrenadante se midió luego de detener la agitación y luego de transcurridas 24 horas.

- ❖ El precipitado de cromo formado se separó del sobrenadante por filtración. Se midió el volumen del precipitado formado, el volumen del sobrenadante, la temperatura y el pH.
- ❖ El precipitado se disolvió con ácido sulfúrico, el cual se agregó lentamente en la cantidad determinada estequiómetricamente. Esta solución se dejó reaccionar durante 24 horas.
- ❖ Al finalizar la prueba se midió la concentración de cromo en el licor de cromo obtenido, el volumen del mismo, la temperatura y el pH.

Este procedimiento se realizó empleando tres agentes precipitantes, los cuales fueron: óxido de magnesio, hidróxido de sodio e hidróxido de calcio. Las pruebas de precipitación fueron realizadas a escala de laboratorio, debido a que el volumen del efluente residual a manejar era elevado y no se contaba con las instalaciones adecuadas para realizar estos ensayos, por lo que la cantidad de licor de cromo obtenida no era suficiente para reusarlo y verificar la calidad de los cueros procesados con este licor.

En la tabla N° 10 se muestran las condiciones a las que se llevaron a cabo las pruebas de recuperación y reuso del cromo.

Tabla Nº 10: Condiciones de las pruebas de recuperación y reuso.

		MgO	CaO	NaOH
Masa de reactivo necesaria por gramo de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (gr)		0,31	0,43	0,61
Tiempo total de precipitación y sedimentación (h)		24	24	24
Masa de H_2SO_4 necesaria por gramo de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ formado (gr)		1,43	1,43	1,43
Tiempo total de la reacción de disolución (h)		24	24	24
pH Inicial	Precipitación	3,31	3,31	3,31
	Disolución	----	----	----
Temperatura Inicial (°C)	Precipitación	25	25	25
	Disolución	28	28	28

3.- Evaluación de las Alternativas: una vez efectuada la selección de las alternativas se procedió a evaluarlas desde el punto de vista técnico, económico y ambiental, a fin de determinar aquéllas que resulten más atractivas de aplicar en la industria curtiente.

La evaluación técnica abarcó el estudio de todos los factores que pudieran favorecer o dificultar su aplicación.

La evaluación ambiental se realizó con el fin de determinar que la reducción de residuos, trae beneficios ambientales. Para ello se tomó en cuenta lo siguiente:

- ❖ El efecto de cada opción sobre el volumen y grado de contaminación de los residuos de proceso.

- ❖ El efecto de la reducción de un residuo sobre la generación de otro residuo.
- ❖ Cambios en la toxicidad o tratabilidad de los residuos.
- ❖ Consumo de recursos no renovables y/o energía.

Así mismo, se realizó un análisis económico comparativo de las opciones de reducción de residuos y la situación existente. Donde no puedan cuantificarse los beneficios o los cambios se consideró alguna forma de evaluación cualitativa.

Las evaluaciones económicas de opciones para reducir residuos involucraron una comparación de los costos de operación para mostrar donde se realizaron los ahorros. Así mismo, se compararon los costos de tratamiento de residuos bajo las condiciones existentes, con aquellas implicadas en la opción de reducir residuos. Una vez que se determinaron todos los ahorros probables en términos de los costos anuales de operación y tratamiento de los residuos asociados con cada opción, se consideró la inversión necesaria para implementar cada opción.

El análisis costo–beneficio se realizó determinando el período de recuperación de la inversión (PRI), a partir de los ahorros obtenidos, los costos asociados y la inversión inicial como se muestra en la ecuación 19 del anexo N° 2, la cual se aplica cuando la tasa de interés es cero (De Garmo, 1998).

Una vez considerados los beneficios ambientales y los ahorros en costos de proceso y tratamientos de residuos, junto con los indicadores económicos, se decidió cuáles de las opciones serán las más viables para la minimización de los residuos generados en la etapa de curtido de la tenería en estudio, concluyendo así la investigación propuesta.

La figura N° 10 representa de forma esquemática la metodología seguida para la realización de este estudio.

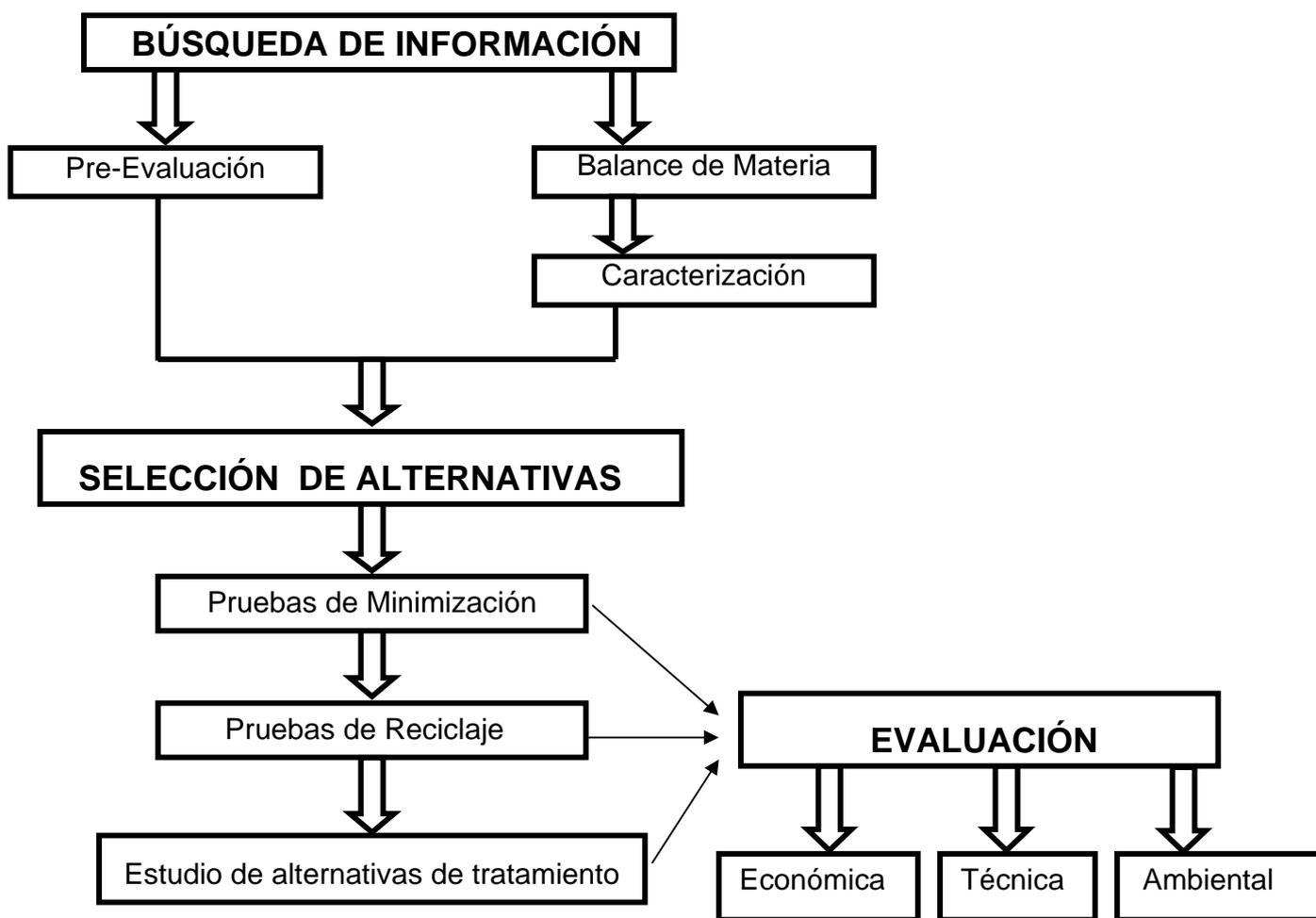


Figura N° 10: Esquema Metodológico.

**CAPÍTULO IV:
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En este capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos durante la realización de este estudio. En primer lugar, con el fin de llevar a cabo la primera etapa planteada en la metodología, se procedió a realizar una pre-evaluación de la tenería “El Puma C.A.”, como resultado de ello se presenta la información básica de la tenería, se detalla su proceso productivo haciendo énfasis en las etapas de piquelado y curtido. Además, se presenta el balance de masa y la caracterización del efluente residual de la etapa de curtido.

Luego, se presentan en forma de tablas y gráficos los resultados obtenidos durante la realización de las pruebas experimentales de reducción y reuso del cromo presente en el efluente residual de la etapa de curtido. La selección de las alternativas se presenta junto con la evaluación de las mismas para facilitar la comprensión de los resultados.

IV.1.- CARACTERÍSTICAS DE LA EMPRESA.

La tenería “El Puma” es una curtiembre de tamaño medio, que procesa únicamente cueros de res y está ubicada en la localidad de Mariara en el Estado Carabobo, Venezuela. Esta curtiembre opera con una amplia variedad de equipos modernos y tradicionales que le permite alcanzar una producción máxima de hasta 10.000 cueros mensuales. Actualmente, la tenería se encuentra operando entre un 10-20% de su capacidad, debido a la crisis económica que atraviesa el país. Los cueros procesados por la tenería “El Puma” son curtidos al cromo, el 75% de su producción es “wet blue” y se exporta en su totalidad, el 25% restante es cuero acabado y se destina a la fabricación de calzados, correas y carteras a nivel nacional.

La tenería “El Puma” cuenta con cuatro botales de acero inoxidable en los cuales se realizan todas las operaciones de ribera y curtido sin descargar las pieles, tres de ellos con una capacidad máxima de 300 cueros por carga y

uno con una capacidad de hasta 500 cueros por carga. En la figura N° 11 se puede observar un equipo similar al empleado en la empresa.



Figura N° 11: Equipo donde se realizan los procesos de ribera y curtido

Estos botaes giran a una velocidad comprendida entre 10 rpm y 15 rpm, y lo pueden hacer tanto en sentido horario como de forma contraria. Adicionalmente, cada uno de ellos cuenta con sistemas de recirculación y control que no están en funcionamiento. La planta posee un medidor de flujo para los cuatro botaes, el cual no está en funcionamiento, por lo que no existe información detallada sobre el consumo de agua en esta planta.

Los botaes pueden ser descargados de tres maneras diferentes, la primera es haciendo girar el mismo en sentido contrario a como lo hace cuando está operando y botar el agua por la parte delantera descargando toda el agua residual en el piso; la segunda es haciendo uso de las bombas que los mismos poseen y descargando el agua por las tuberías de desagüe, y la tercera y última es abriendo la compuerta que poseen los botaes para descargar los mismos, esta última forma es la que se emplea actualmente en la tenería. En la figura N° 12 se puede observar estas tres formas de descarga de los botaes.

Además, Tenería “El Puma” cuenta con cinco botaes de madera, con una capacidad promedio de 50 cueros por carga, en los que se realiza la recurtición y el teñido. Así mismo posee un botal cuya capacidad es de un

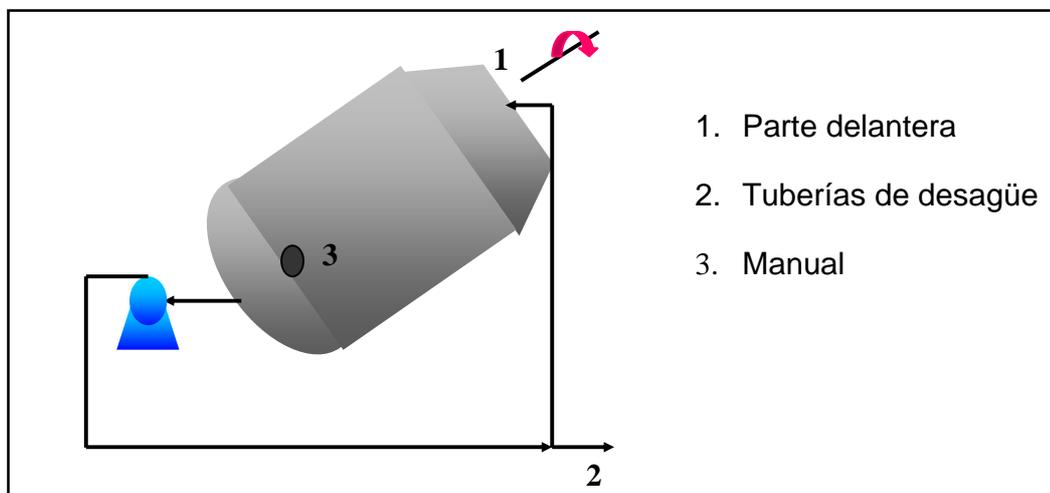


Figura N°12: Tipos de descarga del botal.

Fuente: Elaboración propia, 2003.

cuero por carga, en donde se realizan las pruebas experimentales. En la figura N° 13 se puede apreciar uno de los botales empleados en la recurtición.



Figura N° 13: Botal de madera para la recurtición y el teñido

Es importante mencionar que los botales de acero inoxidable poseen hélices que son más efectivas que los pivotes que se encuentran en los botales de madera, para acelerar la penetración de los productos químicos en las pieles; así mismo, en estos botales durante cada giro las pieles y el baño se mueven

varias veces hacia la derecha y la izquierda, a parte de que giran sobre sí mismos, obteniéndose una enérgica acción de mezclado que favorece la penetración de los productos y al mismo tiempo elimina el efecto de estirado que producen los pivotes de los botaes de madera sobre las pieles (Adzet, SF).

Esta nueva tecnología reduce la carga contaminante de los efluentes de la tenería en estudio, con respecto a otras industrias curtiembres del país, ya que permite emplear cantidades mínimas de agentes curtientes, debido a que la acción mecánica ejercida por estos botaes mejora la penetración de los mismos en la piel, disminuyendo la cantidad de cromo contenida en las aguas residuales.

Tenería “El Puma” posee una caldera donde se genera el vapor necesario para el funcionamiento de los equipos, como el secador al vacío y la realización de algunas etapas del proceso, como el recurtido y teñido.

Todos los efluentes generados en cada una de las etapas del proceso de la curtiembre son enviados a la planta de tratamiento de aguas residuales, en la cual la dosificación de los productos químicos se realiza 3 veces a la semana, durante 9 horas diarias; en ésta en primer lugar se mezclan los efluentes en un tanque de homogeneización, al que se añade cal para regular el pH, luego estos son enviados a los decantadores en donde se realiza la precipitación del cromo y la oxidación de los sulfuros, los cuales quedan retenidos en los lodos que son almacenados en la planta.

La precipitación del cromo se efectúa al reducir a niveles entre 7-8 el pH de la solución, debido a que éste precipita en su totalidad en la forma de hidróxido de cromo cuando el pH es elevado, adicionalmente se emplea el sulfato de aluminio como coagulante y un polieléctrolito como floculante, para aumentar la velocidad de sedimentación.

Posteriormente, el efluente pasa al tratamiento biológico en donde se degrada la materia orgánica de forma aeróbica, finalmente el efluente es descargado al cuerpo de agua más cercano.

A continuación en la tabla N° 11, se muestra la caracterización realizada a los lodos generados en la planta de tratamiento de la tenería en estudio y se comparan con los establecidos en el decreto N° 2.635 del Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales, mostrando así la necesidad de disminuir el contenido de cromo en los efluentes residuales puesto que al realizar el tratamiento, la cantidad de cromo en los lodos formados sobrepasa los límites establecidos y se traslada el problema del medio líquido al sólido.

Tabla N° 11: Resumen comparativo del análisis de los lodos de la Tenería “El Puma” C.A.

Parámetros	Lodos Prensados y Almacenados	Lodos Prensados y Estabilizados	Límites Máximos
	Concentraciones (mg/Kg)		
Cromo (mg/kg)	12.667	28.300	50
Parámetros	Concentraciones en Lixiviado (mg/Kg)		Límites Máximos
Cromo (VI) (mg/l)	<0,02	53	5
Cromo Total	0,47	157	No reglamentado

IV.2.- PROCESO PRODUCTIVO DE LA TENERÍA “EL PUMA” C.A.

Las etapas del proceso de curtido son similares en todas las industrias que procesan pieles; pero siempre están sometidas a variaciones en la forma de ejecutar el proceso, en cuanto a tipos de químicos utilizados y el tiempo y la

forma de dosificación. Ello es consecuencia de las variaciones en las recetas que aplica el técnico curtidor de cada industria en particular, por su experiencia en el conocimiento del proceso y a la disponibilidad de insumos.

A continuación en la tabla N° 12 se resume el proceso seguido por Tenería “El Puma”.

Tabla N°12: Descripción del proceso productivo de la tenería “El Puma” C.A.

		ACTIVIDAD
RIBERA	DESCARNE	Luego de la recepción de las pieles, éstas son introducidas en la máquina descarnadora y luego pasan a una mesa a través de una rampa, donde dos operadores culminan la actividad manualmente.
	LAVADO	Las pieles se cargan al botal donde se les añade suficiente agua para cubrirlas. Se agrega sulfuro de sodio hidratado en un 0,1 – 0,5% del peso del cuero y se agita por 40 minutos. Se descarga el agua del botal y se lavan los cueros con suficiente agua.
	CALERO	Se agrega suficiente agua para cubrir las pieles. Se agrega sulfuro de sodio hidratado en un 0,6 a 0,12% y cal en un 1 a 2% en peso del cuero y se agita el botal durante 60 minutos.

Tabla N°12: Descripción del proceso productivo de la tenería “El Puma” C.A.
Continuación.

		ACTIVIDAD
RIBERA	REENCALDO	Se agrega sulfuro de sodio en 0,5-1% en peso del cuero y cal hidratada en 1-5% en peso del cuero, se agita el botal durante 60 minutos. Se mide el pH de la solución el cual debe estar entre 11,5 y 12. Luego se deja reposar el botal durante 50 minutos y se agita el mismo por 10 minutos, este procedimiento se repite hasta completar 18 horas. Se drena el botal y se lava el mismo durante 30 minutos.
	DESENCALDO	Se agrega suficiente agua para cubrir las pieles. Se agrega sulfato de amonio en 1-2% en peso del cuero y se agita durante 30 minutos. Se agrega sulfato de amonio en 1-5% en peso del cuero y Hostapal (macerante) al 0,01–0,1% en peso del cuero, se agita el botal durante 60 minutos. Se controla el pH el cual debe ser aproximadamente 9. Se agrega nuevamente sulfato de amonio al 1-3% en peso del cuero y se agita el botal durante 60 minutos. Se controla el pH el cual debe estar entre 8 y 8,5.
	RENDIDO Y PURGA	Se agrega Bacosol (macerante) en 0,1 a 0,5% en peso del cuero y se agita el botal durante 30 min. Luego se agrega sulfato de amonio en la misma cantidad y se agita el botal durante 45 minutos más. Se controla el pH el cual debe estar entre 8 y 8,5. Se descarga el agua del botal y se lavan los cueros con suficiente agua durante 30 minutos.

El tiempo acumulado en la etapa de ribera es de 30 horas aproximadamente.

Tabla N°12: Descripción del proceso productivo de la tenería “El Puma” C.A.
Continuación.

CURTIDO	PIQUELADO	<p>Se agrega agua en 20% con respecto al peso de la piel fresca. Se añade sal en 5-8% en peso del cuero y se agita el botal durante 20 minutos. Se mide la densidad del baño, la cual debe estar entre 6 y 7 °Be. Se agrega lentamente ácido sulfúrico (durante 60 minutos) en 1-2% en peso del cuero y se agita el botal. Luego se agrega ácido fórmico, lentamente durante 10 minutos, en 0,1-1% en peso del cuero y se agita el botal durante 4 horas. Se dejan reposar las pieles en la solución durante toda la noche y se controla el pH, el cual debe estar entre 2,5 y 3.</p>
	CURTIDO	<p>Se agrega sulfato de cromo en 2-5% en peso del cuero y se hace girar el botal durante 30 minutos. Se agrega formiato de sodio en 0,1-0,5% en peso del cuero y se agita el botal durante 60 minutos. Se agrega sulfato de cromo en 2-5% en peso del cuero y se agita el botal durante 30 minutos. Se agrega formiato de sodio en 0,1-0,5% en peso del cuero y se gira el botal de 6 a 8 horas. Se agrega bicarbonato de sodio en 0,1-1% en peso del cuero y se gira el botal durante 60 minutos. Se realiza la prueba de ebullición a los cueros curtidos. Se agrega el Preventol (antiséptico) en 0,1-0,5% en peso del cuero y se agita el botal durante 10 minutos. Se controla el pH el cual debe estar entre 3,5 y 3,8. Se drena el agua del botal, se lava por 30 minutos y se descargan los cueros.</p>

El tiempo acumulado en la etapa de curtido es de 24 horas aproximadamente.

Tabla N°12: Descripción del proceso productivo de la tenería “El Puma” C.A.
Continuación.

ACABADO	ESCURRIDO	Luego de curtidas las pieles, estas son apiladas en el piso donde el agua escurre de forma natural durante 2 días. Luego los cueros se pasan a través de una máquina que los exprime aplicándoles cierta presión.
	DIVIDIDO	El cuero se pasa a través de una máquina que posee una cuchilla para separar la flor de la carnaza.
	REBAJADO	Tanto la flor como la carnaza se pasan a través de una máquina con varias cuchillas para obtener el espesor deseado.
	RECURTIDO Y TEÑIDO	Se introducen los cueros en los botales de madera, se les agrega abundante agua y Corilene (humectante) en 0,1-0,5%, se agita por 30 minutos. Se drena el agua del botal. Se agrega suficiente agua para cubrir los cueros y sulfato de cromo en 3-4%, se agita por 40 minutos. Se agrega formiato de sodio en 1-2% y se agita por 20 minutos. Se controla el pH, el cual debe estar en 4,1. Se agrega bicarbonato de sodio en 0,7-1,3% y se agita por 60 minutos. Se controla el pH, el cual debe estar en 4,8. Se agrega Renectan (engrasante) en 1,7-2,3% y se agita por 20 minutos. Se toma un trozo de cuero y se le agrega un indicador de color. Se drena el agua del botal y se lavan los cueros por 30 minutos. Se agrega agua hasta cubrir los cueros, se agregan los colorantes en la proporción necesaria para obtener el color deseado y se agita por 40 minutos. Se agrega Mimosa (suavizante) en 1,7-2,3% y se agita por 30 minutos, se agrega Renectan en 1,7-2,3% y se agita por 20 minutos. Se añade agua, Corilene en 2,7-3,3% y fijador en 4,7-5,3% y se agita por 60 minutos. Se agrega ácido fórmico en 0,7-1,3% y se agita por 20 minutos.

Tabla N°12: Descripción del proceso productivo de la tenería “El Puma” C.A.
Continuación.

ACABADO	SECADO	Los cueros se colocan en una máquina de secado al vacío durante tres minutos. Luego son colgados en ganchos que giran en una cinta transportadora que recorre toda la tenería durante 2 – 3 días.
	LIJADO	Los cueros se introducen en una máquina lijadora para modificar la textura de los mismos.
	ABLANDADO	Se realiza en una máquina donde los cueros son sometidos a fuertes impactos durante 2 minutos.
	PINTADO	Los cueros se pasan por una máquina donde se les agrega pintura, laca y grasas, bien sea por medio de rodillo o de pistolas.
	GRABADO	Los cueros se pasan por una máquina que posee una plancha caliente la cual es presionada sobre los cueros. Se puede realizar el grabado que el cliente desee.
	PLANCHADO	Los cueros se pasan a través de dos rodillos calientes, los cuales al ejercer la presión ocasionan el planchado del mismo
	EMBALADO	Los cueros pasan a través de una máquina que determina el área de los cueros y luego los operarios se encargan de apilarlos y embalarlos.

El tiempo acumulado en la etapa de acabado es de aproximadamente 150 horas.

IV.3.- BALANCE DE MASA DE LA ETAPA DE CURTIDO.

En la figura N° 14 se muestra un diagrama de bloques de la etapa de curtido, el cual contiene el balance de masa actual de la empresa por kilogramo de piel.

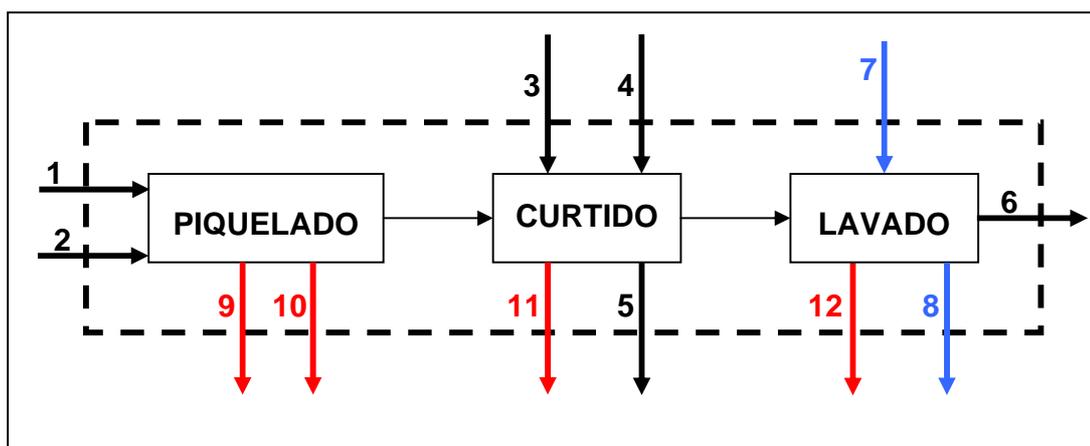


Figura N° 14: Esquema de la etapa de curtido.

La corriente 1, representa una de las entradas a la etapa del piquelado y contiene diversos componentes como son piel, agua y cloruro de sodio, así mismo, la corriente 2 representa la entrada de ácido sulfúrico y fórmico a la etapa de piquelado. Las corrientes 3 y 4 representan las entradas a la etapa de curtido, la primera de ellas contiene sulfato de cromo y la otra bicarbonato de sodio, preventol y agua; así mismo la corriente 5 representa la salida de esta etapa, por lo que debe contener restos de todos estos componentes. La corriente 7 señala el agua que se introduce en el proceso para el lavado de los cueros y la 8 indica que dicha agua sale del proceso con cierta cantidad de sulfato de cromo. Las corrientes 9 y 10 representan las pérdidas de cloruro de sodio y ácido, respectivamente, que se producen en la etapa de piquelado por las malas prácticas de operación que se llevan a cabo en la industria. La corriente 11 representa el sulfato de cromo que se pierde

cuando es añadido al proceso y la corriente 12 representa el agua que se pierde cuando se lavan los cueros. Finalmente, la corriente 6 representa la salida del producto final, el cuero.

En la tabla N° 13 se presenta el balance de masa por unidad de peso para cada uno de los componentes presentes en las corrientes de la etapa de curtido.

En esta tabla el balance de masa muestra como la piel durante la etapa de curtido aumenta su peso, esto se debe a las reacciones que tienen lugar durante el proceso, en las que el cromo y los otros componentes quedan adheridos a las fibras de la piel; así mismo, se observa como el cromo durante el proceso se consume notablemente, pero sin embargo la cantidad que se encuentra en la salida del proceso de 0,007 Kg/Kg piel, el cual corresponde a una concentración de 4.552 mg/l es todavía elevada para ser descargada al ambiente por lo que requiere un tratamiento previo a ello. Finalmente, se observa que la masa de entrada al proceso es de 2,579 Kg/Kg piel, mientras que la masa total a la salida es de 2,538 Kg/Kg piel; esta diferencia se debe a que durante la realización de las pruebas existen pérdidas, que no pueden ser cuantificadas, como por ejemplo el agua que se pierde a través de la puerta del botal.

Con el fin de determinar las características del efluente residual de la etapa de curtido, se realizó la caracterización de la corriente de salida de dicho proceso, la cual se presenta en la tabla N° 14. En la misma se muestran los parámetros seleccionados para la caracterización y los correspondientes valores.

Tabla Nº 13: Balance de masa de la etapa de curtido.

COMPONENTE (Kg/Kg piel)	ENTRADAS					SALIDAS						
	1	2	3	4	7	5	6	8	9	10	11	12
Piel	1	----	----	----	----	----	1,152	----	----	----	----	----
Sal de Cromo	----	----	0,056	----	----	0,007	----	0,005	----	----	0,0003	----
Agua	0,238	0,195	----	0,063	0,945	0,427	----	0,945	----	----	----	0,001
Sal	0,056	----	----	----	----		----	----	0,0003	----	----	----
Ácido Sulfúrico	----	0,019	----	----	----		----	----	----	0,0002	----	----
Bicarbonato de Sodio	----	----	----	0,005	----		----	----	----	----	----	----
Preventol	----	----	----	0,002	----		----	----	----	----	----	----
TOTAL	1,294	0,214	0,056	0,070	0,945	0,434	1,152	0,950	0,0003	0,0002	0,0003	0,001
TOTAL GENERAL	2,579					2,538						

Tabla N° 14: Caracterización del efluente residual de la etapa de curtido de la tenería “ El Puma C.A.”

PARÁMETRO	Muestreo	Límites Máximos
Temperatura (°C)	45	—————
pH	3,31	6-9
Cromo total (mg/l)	4.400	2
DBO (mg/l)	720	60
DQO (mg/l)	4000	350

Al comparar los resultados de la caracterización con los obtenidos en otras tenerías venezolanas (ver tabla N° 2 de los Fundamentos Teóricos), se puede apreciar que ambos se encuentran en el mismo orden de magnitud, lo que refleja la gran contaminación que genera el sector curtiembre en el país.

Se puede observar que la caracterización del efluente residual del proceso de curtición de pieles de la tenería “El Puma C.A.” demuestra que la concentración de cromo en el agua residual de este proceso sobrepasa los valores permitidos por las normativas ambientales, al igual que los valores de DBO y DQO, así mismo posee un pH relativamente bajo. Además, en la tabla se observan los valores máximos permitidos, los cuales se encuentran en el Decreto N° 3219 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela, referente a las Normas de Clasificación y Control de la Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago de Valencia, al comparar estos valores con los datos arrojados por la caracterización del efluente de la etapa de curtido se confirma la necesidad de llevar a cabo un plan para minimizar la contaminación.

Es importante mencionar que los valores de DBO y DQO arrojados por la caracterización no son confiables a la hora de controlar estos efluentes, debido a que tienen asociado un error, el cual se refiere a la interferencia

que ejerce la presencia de cromo en los análisis para determinar dichos parámetros. La metodología empleada en estos análisis fue diseñada para caracterizar líquidos residuales de uso doméstico y aguas naturales, por lo que no toma en cuenta la interferencia ejercida por ciertos iones metálicos, como el cromo trivalente presente en las aguas residuales de las tenerías, el cual consume oxígeno para oxidarse a cromo hexavalente.

Se puede apreciar en la tabla N° 14 que la demanda química de oxígeno determinada fue de 4.000 mg/l, sin embargo por estequiometría se sabe que 2.035 mg/l son los que requirió el cromo para oxidarse y 1.965 mg/l se refieren a la materia orgánica, éste último valor es el que se debe tomar en cuenta a la hora de comparar dicho parámetro con el establecido en la normativa ambiental.

IV.4.- EVALUACIÓN DE LAS ALTERNATIVAS PARA LA REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE CROMO EN LAS AGUAS RESIDUALES.

Las alternativas de reducción contempladas en este estudio para disminuir el contenido de cromo en los efluentes residuales de la etapa de curtido, incluyen la implementación de las buenas prácticas de operación y los cambios en la materia prima o en la tecnología del proceso.

IV.4.1.- Implementación de las buenas prácticas de operación.

En la actualidad la tenería “El Puma C.A.” lleva a cabo una serie de operaciones que generan una importante pérdida de insumos químicos y de agua, y adicionalmente, aumentan notablemente el contenido de cromo presente en el efluente residual de la etapa de curtido.

A continuación se muestran las operaciones que generan pérdidas de insumos, se mencionan las medidas que se deben tomar en cuenta para evitar éstas y se indican los beneficios que se obtienen al implementarlas.

1.- Dosificación de ácido sulfúrico y/o fórmico

El sistema de distribución de ácido existente en la planta se encuentra fuera de servicio, por lo que actualmente, durante la operación del piquelado el ácido es añadido al proceso directamente a través del orificio de descarga de un tanque provisional que se emplea para la preparación del ácido, el cual es elevado con el montacarga y se coloca sobre una estructura metálica móvil, la cual no se encuentra en óptimas condiciones, a la altura de la boca del botal. Frecuentemente, esta estructura queda alejada del botal por lo que el ácido se derrama sobre el piso.

En la figura N° 15 se observa como el ácido es añadido al proceso y cómo se produce una pérdida del mismo por el orificio de salida del tanque.



Figura N° 15: Dosificación del ácido durante el piquelado.

Con esta forma de dosificación se pierden 78 Kg al año de ácido, para evitar esta pérdida y asegurar que todo el ácido entre al proceso, se plantean dos alternativas: la primera de ellas es reparar el sistema de tanques y tuberías, existentes en la planta, para dosificar el ácido de una forma más segura y cómoda y la segunda es instalar a la salida del tanque provisional de preparación del ácido una tubería de PVC de 2 plg. de diámetro interno y 50 cm. de longitud.

El sistema existente para la dosificación de ácido consta de dos tanques para la preparación del mismo y de un sistema de bombas y tuberías para su distribución. Como se mencionó anteriormente, este sistema se encuentra fuera de servicio debido a que los tanques se deterioraron por la acción corrosiva del ácido. Para poner en funcionamiento este sistema es necesario realizar una evaluación más profunda del estado actual del mismo, con el fin de determinar si es más rentable reparar las partes dañadas o adquirir un sistema completamente nuevo.

La instalación de una tubería a la salida del tanque empleado actualmente, es una medida de fácil aplicación y que puede ser puesta en práctica de inmediato, para evitar los problemas asociados con esta pérdida de ácido, mientras se realiza la evaluación y reparación del sistema de dosificación.

2.- Sistema de recirculación y drenaje de los botaes.

En la figura N° 16 se puede observar como todo el sistema de reciclo de los botaes se encuentra en malas condiciones, afectando la dosificación de los productos químicos, la homogeneización del baño y la descarga del mismo.



Figura N° 16: Sistema de reciclo de los botaes

Para garantizar una solución homogénea en el baño, facilitar la dosificación de los productos químicos y mejorar la forma de descargar el efluente

residual (ver figura N° 11 referente a las formas de descarga del botal) se recomienda reparar el sistema de reciclo de los botaes.

3.- Estado actual de las mezaninas

En la figura N° 17, se aprecia como el mal estado de las mezaninas dificulta la dosificación de los productos químicos al botal por los operarios, ocasionando pérdidas de los mismos. Estos productos caen en el piso, lo que implica un mayor consumo de agua para el lavado de los suelos, debido a que estos residuos deben ser arrastrados hacia los desagües, para luego ser enviados a la planta de tratamiento.



Figura N° 17: Pérdidas de productos químicos.

En la operación del piquelado y curtido se pierden aproximadamente 145 Kg al año de sal común y de sulfato de cromo, para evitar estas pérdidas y disminuir los riesgos asociados, se plantea construir una mezanina adecuada en cada uno de los botaes que se encuentran en la tenería “El Puma C.A.”.

Con la implementación de esta medida además del ahorro en materias primas se obtiene un ahorro en agua, ya que al haber menos residuos de productos químicos en el piso se requerirá menos agua para el lavado de los mismos. Adicionalmente, se disminuye la cantidad de agua contaminada que

se debe tratar en la planta de tratamiento, lo que disminuye los costos de operación de la misma.

4.- Almacenamiento de la sal de cromo.

En la figura N° 18, se observa como los sacos de cromo son dejados abiertos en el depósito de materia prima sin ninguna protección, ocasionando pérdidas del mismo debido a que una parte se vierte en el suelo. Por otro lado, las sales de cromo son higroscópicas y al dejarse los sacos abiertos, en pocos días forman una masa pegajosa por absorción de la humedad ambiental alterando sus propiedades, por lo que ya no pueden ser empleadas en la curtición y deben ser desechadas. Así mismo, otros productos químicos también se vierten en el piso y se mezclan con el cromo que se pierde generando una mayor contaminación.



Figura N° 18: Condiciones de almacenamiento de la sal de cromo.

Actualmente, se pierden aproximadamente 290 Kg al año de sal de cromo durante el almacenamiento, traslado y la carga de ésta a los botales, con el fin de evitar estas pérdidas se recomienda dotar a la empresa con bolsas plásticas para conservar los sacos de sal de cromo que no se emplean en su totalidad.

5.- Descarga del botal.

En la figura N° 19, se aprecia como durante la descarga de las pieles ya curtidas por la parte delantera del botal, se descarga también el agua de lavado de los cueros, la cual posee cierto contenido de cromo; ésta cae y se dispersa sin ningún control sobre el suelo de la tenería, lo que ocasiona un aumento del consumo de agua para el lavado de los pisos, debido a que se incrementa el área del mismo que debe ser lavada.



Figura N° 19: Descarga de las pieles curtidas.

Actualmente, se consumen aproximadamente 61 m³ al año de agua para el lavado de los pisos luego de realizar la descarga de los cueros. Esta cantidad de agua es adicional a la que se emplea en el lavado diario de los suelos. Con el fin de eliminar este consumo innecesario de agua se recomienda construir una estructura adecuada para descargar y escurrir los cueros. Esta estructura se puede colocar con el montacarga debajo de la boca del botal, de manera que al descargar los cueros, éstos caigan dentro de la misma. La parte interna actúa como un colador, el cual permite que el agua escurra dentro de la estructura externa, facilitando así su envío al sistema de drenaje por medio de la pequeña tubería que posee en el fondo.

Un diseño básico de dicha estructura se puede apreciar en la figura N° 20. Sin embargo, es importante destacar que este diseño debe ser revisado por personal especializado para mejorar sus características y garantizar la calidad estructural del mismo, y por ende el cumplimiento del objetivo para el cual ha sido propuesto.

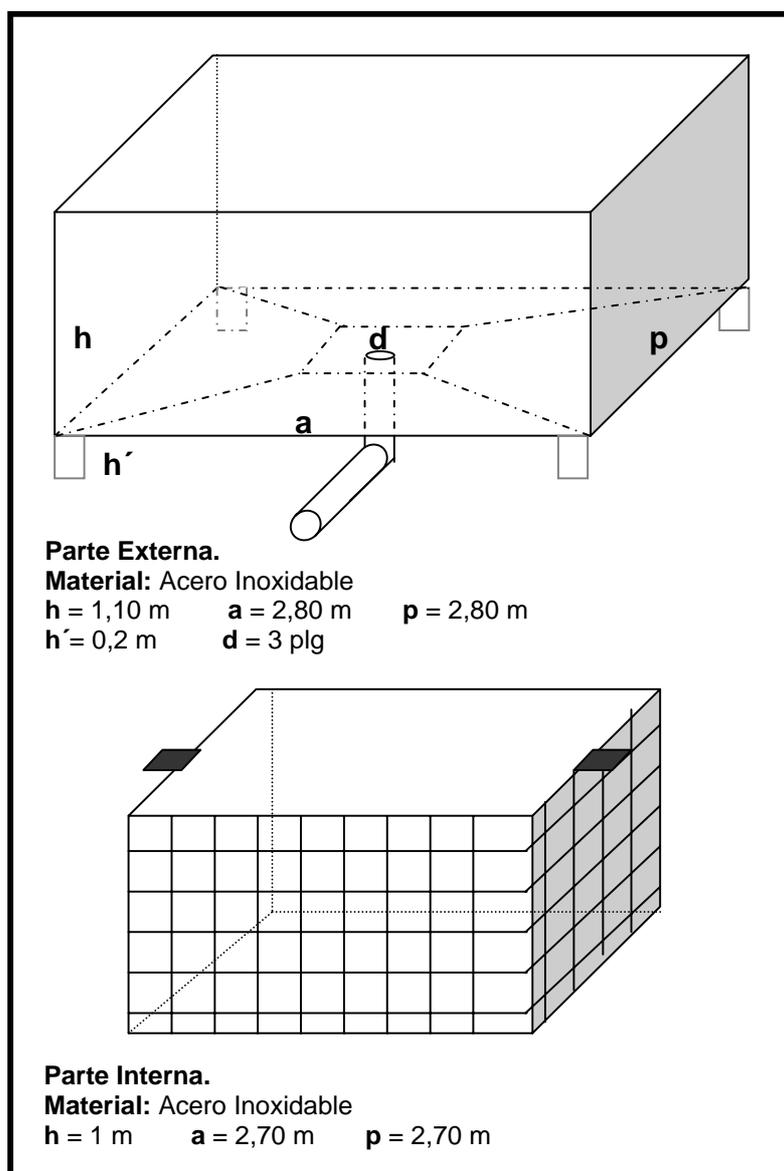


Figura N° 20: Diseño del recipiente para la descarga del cuero wet-blue.

6.- Lavado de los cueros.

Otra de las medidas que se puede implementar en la tenería “El Puma C.A.”, es acortar el tiempo de lavado de los cueros y realizarlo con el botal detenido, para evitar que se pierda agua cuando ingresa al mismo, ya que ésta choca con las aspas del botal y por lo tanto se derrama en el suelo y se pierde.

Actualmente, para el lavado de los cueros se consumen aproximadamente 468 m³ al año de agua, ésta es la cantidad que ingresa al botal cuando la válvula que permite el paso del agua permanece cinco minutos abierta. Si se disminuye en por lo menos un minuto el tiempo que dura abierta la válvula y se detiene el botal durante su ingreso, se obtendrá un ahorro en agua de 94 m³ al año. Esta recomendación es de fácil aplicación y no acarrea ningún gasto, por lo que se puede implementar de inmediato sin alterar la calidad de los cueros.

7.- Lavado de los suelos.

En la figura N° 21, se puede observar cómo se realiza el lavado de los suelos de la empresa todas las noches al finalizar las operaciones rutinarias y ocasionalmente cuando se descarga el baño contenido en un botal. El lavado lo realiza un operario empleando una manguera convencional, la cual no le suministra al agua la presión suficiente para arrastrar los desechos que se encuentran en el suelo, ocasionando que el tiempo de lavado sea elevado (20 minutos) y aumentando así el consumo de agua.

Actualmente, se consumen aproximadamente 250 m³ al año de agua para el lavado de los suelos. Con el fin de disminuir este consumo de agua se recomienda emplear pistolas de dispersión con cierre automático, las cuales aumentan la presión del agua, por lo que arrastran más fácilmente los

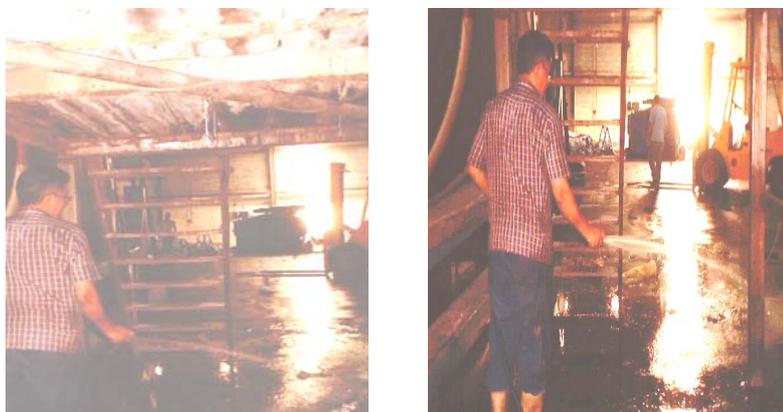


Figura N° 21: Lavado de los pisos

residuos que se encuentran en el piso, logrando disminuir el tiempo de lavado. Suponiendo que el tiempo de lavado se reduce a la mitad, debido a que no se conocen datos precisos con la utilización de estos accesorios; se consumirán aproximadamente 125 m³ al año de agua, lo que implica un ahorro de una cantidad similar de agua.

Como resumen de esta parte del estudio, en la tabla N° 15 se recopilan las medidas que se deben tomar en cuenta para evitar las pérdidas de insumos que tiene la empresa actualmente y se dan a conocer los beneficios, tanto directos como indirectos, que se obtienen con la implementación de estas medidas.

Así mismo, la implementación de las medidas antes mencionadas trae consigo una serie de beneficios económicos como se puede observar en la tabla N° 16, la cual contiene el costo de la inversión inicial, los costos de operación y mantenimiento, el ahorro económico que implican los beneficios directos y el período de recuperación de la inversión. En el anexo N° 3 se muestran los productos químicos empleados en el proceso productivo de la tenería “El Puma C.A” con sus respectivos precios, dichos valores fueron empleados para la realización de la evaluación económica.

Tabla N° 15: Conjunto de medidas para mejorar la etapa de curtido.

MEDIDA	BENEFICIO*
Instalar a la salida del tanque de ácido sulfúrico una tubería.	Se ahorran 78 Kg/año de ácido sulfúrico y se disminuyen los riesgos asociados con el derrame de ácido.
Reparar el sistema de reciclo de los botales.	Mejorar la eficiencia del proceso, ya que se tendría una solución más homogénea. Además se disminuye la cantidad de agua necesaria para el lavado de los suelos, ya que la descarga de los efluentes se realizaría directamente en los drenajes.
Construir una mezanina adecuada en cada botal.	Se ahorran 145 Kg/año de sal y de sulfato de cromo. Se disminuyen los riesgos de accidentes industriales. Se disminuye el consumo de agua para el lavado de los suelos y por ende, la cantidad de agua contaminada a tratar en la planta de tratamiento.
Dotar a la empresa con bolsas plásticas para el transporte y almacenaje del cromo.	Se ahorran 290 Kg/año de sulfato de cromo. Disminuye la cantidad de agua necesaria para el lavado de los suelos y por ende, la cantidad de agua contaminada a tratar en la planta de tratamiento.
Construir una estructura para la descarga y escurrido de los cueros.	Se elimina la necesidad de lavar los suelos luego de descargar las pieles curtidas, por lo que se ahorran 61 m³/año de agua y disminuye la cantidad de agua contaminada a tratar en la planta de tratamiento.
Realizar el lavado de los cueros ya curtidos con el botal detenido.	Se ahorran 94 m³/año de agua para el lavado de los cueros.
Emplear pistolas de dispersión con cierre automático.	Se ahorran 125 m³/año de agua en el lavado de los suelos al culminar la jornada de trabajo.

* Determinados con respecto a 3 cargas semanales de 100 cueros cada una.

Tabla N° 16: Evaluación económica de las buenas prácticas de operación.

Buena Práctica de Operación	Inversión Inicial (Bs)	Costo De Operación (Bs/año)	Ahorro Directo (Bs/año)	Período De Retorno
Instalar una tubería a la salida del tanque de ácido sulfúrico .	50.000	Despreciable	42.845	<2 años
Reparar el sistema de reciclo de los botaes.	N/D	N/D	N/D	N/D
Construir una mezanina en cada botal.	1.500.000	Despreciable	201.550	<8 años
Dotar a la empresa con bolsas plásticas para el transporte y almacenaje del cromo.	Cero	40.000	331.200	Inmediato
Construcción de la estructura para la descarga de los cueros.	300.000	Despreciable	54.595	<6 años
Disminuir la cantidad de agua para lavar los cueros ya curtidos.	Cero	Despreciable	84.190	Inmediato
Emplear pistolas de dispersión con cierre automático.	85.900	Despreciable	111.696	Inmediato

N/D: No se determinó.

La medida de reparar el sistema de reciclo de los botaes no fue evaluada económicamente debido a que la información necesaria para la realización de la misma no se encuentra disponible, sin embargo la implementación de

ésta es de gran importancia debido a que con ella se logran mejoras en el proceso productivo que no pueden ser cuantificadas.

Es importante mencionar que los ahorros presentados anteriormente parecen no ser muy elevados, sin embargo éstos fueron determinados tomando en cuenta que la planta procesa tres cargas de 100 cueros cada una a la semana, por lo que sí la planta operara al 100% de su capacidad estos ahorros se incrementarían.

Adicionalmente, la implementación de algunas de estas medidas ocasionan mejoras en otras etapas del proceso productivo, contribuyendo así a un mayor ahorro en insumos químicos con lo que se disminuye el período de recuperación de la inversión.

Finalmente, estas alternativas están destinadas a disminuir el contenido de cromo en los efluentes residuales, por ello se desea evitar la pérdida de materias primas y disminuir el consumo de agua durante el proceso, ya que estas malas prácticas de operación incrementan el caudal y la concentración del efluente que se dirige a la planta de tratamiento.

Un mayor caudal y una concentración más elevada de cromo trivalente en el efluente proveniente de la etapa de curtido incrementan los costos de operación de la planta de tratamiento, debido a que se requieren en mayor cantidad aquellos productos químicos que se emplean para precipitar el cromo. En este estudio no se estimaron los costos de operación de la planta de tratamiento de la tenería “El Puma C.A.”, si se implementan las medidas propuestas. Sin embargo, el período de recuperación de la inversión de la mayoría de las alternativas planteadas resultó ser inmediato, por lo que sí se toman en cuenta, además del ahorro en materias primas y agua la disminución de los costos de operación en la planta de tratamiento, el

beneficio económico que obtendría la empresa sería mucho mayor y se haría más eficiente el funcionamiento de la misma.

Además de las buenas prácticas de operación, la reducción del contenido de cromo presente en el efluente residual de la etapa de curtido se puede lograr a través de modificaciones en la materia prima o en la tecnología del proceso.

IV.4.2.- Cambios en la materia prima o en la tecnología del proceso.

Los cambios en la materia prima o en la tecnología del proceso evaluados en este estudio consistieron en la modificación de las variables más importantes en la etapa de piquelado y curtido. En el anexo N° 4 se observan los datos experimentales de las pruebas llevadas a cabo en esta sección.

1.- Acortamiento de los baños.

La alternativa de acortar los baños del proceso de curtido no se pudo realizar, debido a que la cantidad de agua que se agrega en el piquelado es la necesaria para alcanzar la densidad requerida del baño. La densidad del baño de piquelado debe estar comprendida entre 6 y 7 °Be, para que no ocurra el hinchamiento ácido de la piel, lo cual reduce los espacios interfibrilares de la misma dificultando extraordinariamente la penetración de las sales de cromo y por ello el curtido (Adzet, SF), por esto la cantidad de agua que se agrega actualmente en el proceso es la mínima para llevar a cabo satisfactoriamente este proceso.

Adicionalmente, se sabe que la técnica del acortamiento de los baños se realiza empleando del 15-20% de agua basándose en el peso de la piel en tripa; en tenería "El Puma C.A." durante el piquelado se agrega el 20% de agua con base al peso de la piel fresca, lo que resulta ser una cantidad menor puesto que la piel fresca tiene un peso inferior al de la piel en tripa, ya que ésta durante la etapa de ribera absorbe cierta cantidad de agua y

productos químicos que aumentan su peso. Con respecto al peso de la piel en tripa, en la tenería en estudio se agrega durante el piquelado un 17% en peso de agua lo que garantiza que el curtido se realiza en un baño corto.

2.- Aumento de la temperatura de curtido.

La prueba de aumentar la temperatura de curtido no se realizó, ya que durante el proceso la temperatura aumenta notablemente alcanzando valores de hasta 47 °C como se puede observar en la tabla N° 17 en la que se indican los valores promedio de temperatura durante el proceso de curtido, los cuales fueron obtenidos de las tres primeras pruebas experimentales realizadas.

Tabla N° 17: Aumento de la temperatura durante la curtición.

Tiempo de Curtido (h)	Temperatura Promedio (°C)
4 ^{ta} hora	42
5 ^{ta} hora	44
6 ^{ta} hora	46

La reacción entre las sales de cromo y las fibras del colágeno es exotérmica, adicionalmente, ésta se lleva a cabo en baños cortos y con una acción mecánica elevada lo que hace que aumente la temperatura del baño y como en la piel en tripa las fibras del colágeno no están coordinadas entre sí y su temperatura de contracción oscila entre los 40-60 °C, se recomienda curtir hasta los 50 °C y no hacerlo en el límite de los 60 °C (Adzet; SF), por lo que no es viable modificar el proceso para inyectar vapor o emplear resistencias de calefacción para aumentar la temperatura en sólo 3 °C.

3.- Aumento del pH.

La prueba de aumentar el pH en el baño de piquelado no dió resultados favorables debido a que los cueros producidos en la tenería en estudio requieren una flor lisa, igualada y flexible. Al disminuir la cantidad de ácido sulfúrico y fórmico agregado al proceso la piel no alcanza el pH requerido (2,5 – 3) para llevar a cabo el proceso y garantizar una penetración uniforme de las sales de cromo en todo el grosor de la piel, sino que se alcanza un pH ácido de alrededor de 4 en el que se aumenta la basicidad de la sal de cromo y por ello su poder curtiente, disminuyendo la penetración (CYTED; 2001b).

Cuando el pH de la piel es superior o igual a 4 sólo la mitad de los grupos carboxílicos del colágeno se encuentran disociados y por consiguiente en condiciones de poderse coordinar con las sales de cromo; esto ocasiona una sobrecurtición en las capas exteriores de la piel, dificultando la difusión del curtiente en la parte interna; es por ello que para esta prueba no se culminó el curtido porque se obtendría un cuero de flor dura, astringente y con cierta crispación, todo esto indica que la cantidad empleada actualmente de ácido (2%) es el valor mínimo que se puede emplear para lograr la calidad del cuero deseado por esta empresa.

4.- Variación de la concentración del cromo a través del tiempo.

En la tabla N° 18, se muestra el contenido de cromo trivalente en el baño de curtido a lo largo de todo el período de tiempo en el que se lleva a cabo este proceso, agregando la sal de cromo en la forma tradicional.

Tabla N° 18: Efecto del tiempo de curtido en la concentración de cromo en el agua residual.

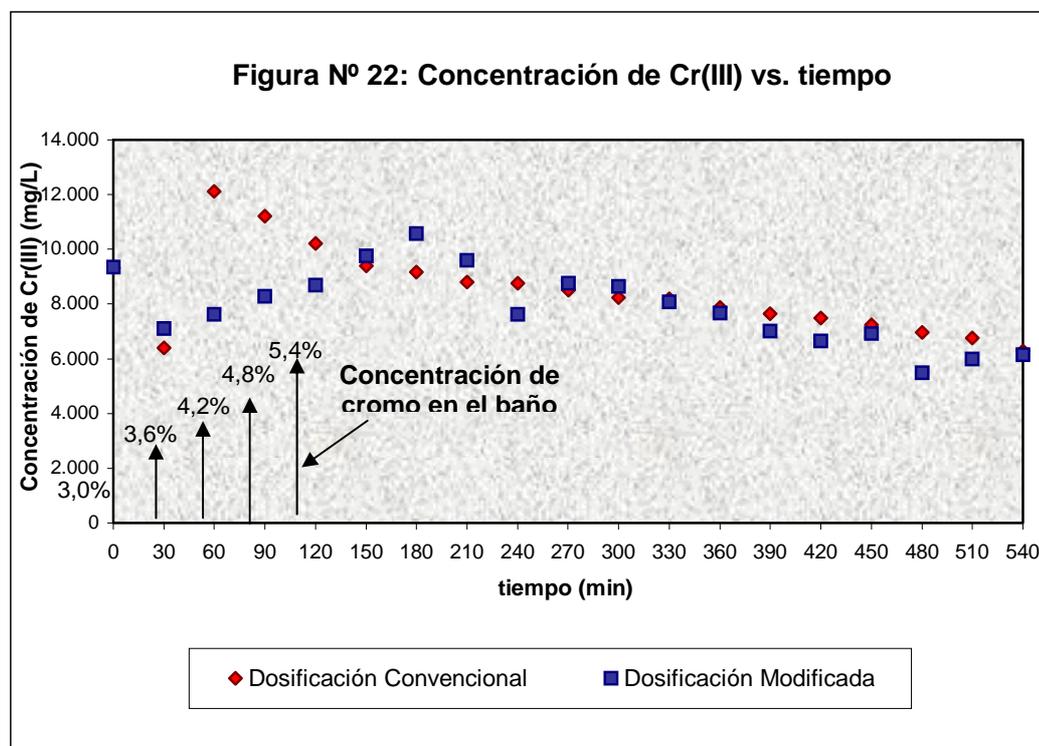
Tiempo (min)	Porcentaje de sal de cromo contenido en el baño (%).	Concentración de Cr ⁺³ (mg/l)
0	3,0	9.320
30	3,0	6.400
60	6,0	12.120
90		11.200
120		10.200
150		9.400
180		9.160
210		8.800
240		8.760
270		8.520
300		8.240
330		8.200
360		7.880
390		7.640
420		7.480
450		7.240
480		6.960
510		6.760
540	6.280	

En la tabla N° 19, se observa cómo varía el contenido de cromo trivalente en el baño de curtido a través del tiempo cuando se modifica la forma de dosificar la sal de cromo. En esta prueba la sal de cromo se agregó en seis partes, primero la mitad y luego se agregó la otra mitad en cinco partes iguales.

Tabla N° 19: Efecto de la forma de dosificar la sal de cromo en la concentración de cromo (III) en el agua residual a través del tiempo.

Tiempo (min)	Porcentaje de sal de cromo contenido en el baño (%).	Concentración de Cr ⁺³ (mg/l)
0	3,0	9.350
30	3,0	7.110
60	3,6	7.620
90	4,2	8.280
120	4,8	8.690
150	5,4	7.950
180	6,0	10.570
210		9.600
240		7.720
270		8.740
300		8.640
330		8.080
360		7.670
390		7.010
420		6.650
450		6.910
480		6.500
510		5.990
540		6.150

A continuación se presenta la figura N° 22, en el que se puede apreciar como varía el contenido de cromo en el baño de curtido a través del tiempo, así mismo se pueden observar los resultados obtenidos para la dosificación convencional y la dosificación modificada de la sal de cromo.



El nivel más alto de cromo en el baño de curtido para ambos casos se alcanza cuando se ha terminado de añadir la sal de cromo necesaria para realizar el proceso. Cuando se dosifica la sal de cromo de manera convencional este punto se alcanza transcurrida la primera hora del curtido, mientras que para la dosificación modificada se alcanza a la tercera hora y presenta un valor mucho más bajo que en la dosificación convencional; esto se debe a que en este último caso la sal de cromo ha tenido más tiempo disponible para coordinarse con las fibras de la piel y consumirse.

Cuando se modifica la forma de dosificar la sal de cromo, una vez alcanzado el punto más alto se observa como la concentración disminuye alcanzando valores muy cercanos a los que se obtienen cuando se dosifica la sal de cromo de manera convencional, esto ocurre debido a que la cantidad de cromo fijada por la piel depende de la concentración del baño, como la

cantidad de sal agregada es la misma, la saturación que alcanza el baño es igual para ambos casos pero en tiempos diferentes, por lo que la concentración de cromo en el efluente residual culminada la etapa de curtido en las dos pruebas es similar.

Estos resultados indican que modificar la forma de dosificar la sal de cromo no mejora la calidad del efluente residual, ya que no disminuye la cantidad de cromo presente en el mismo. Sin embargo, sería interesante probar aumentando el tiempo de curtido; ya que como se sabe un mayor tiempo de curtido permite una mayor coordinación de las sales de cromo. Se debe tener en cuenta, por supuesto, la relación de compromiso que existe entre el ritmo de trabajo de la empresa y la necesidad de disminuir el contenido de cromo en los efluentes residuales.

La concentración de cromo en el agua residual a la sexta hora de curtido oscila entre 6.500 – 7.500 mg/l. En estas pruebas el curtido se realizó en ocho horas y el efluente residual tuvo una concentración de cromo que oscila entre 6.000 – 6.500 mg/l, lo que indica que aumentar el tiempo del proceso en dos horas reducirá la concentración del cromo en aproximadamente 1.000 mg/l.

5.- Variación de la cantidad de sal de cromo agregado al proceso.

En la tabla N° 20, se presentan los resultados obtenidos al reducir la cantidad de sal de cromo que se añade al proceso de 6% a 5,4% y 5%. En ésta se puede observar como al disminuir el consumo de sal de cromo en el proceso la concentración de cromo trivalente en el efluente residual disminuye.

Tabla N° 20: Concentración de cromo (III) en el efluente residual de la etapa de curtido disminuyendo la cantidad de sal de cromo.

Porcentaje de sal de cromo (%)	Concentración de Cr ⁺³ (mg/l)
6	6.820
5,4	4.240
5	5.920

La concentración de cromo trivalente en el efluente residual de la etapa de curtido en donde se empleó el 6% de sal de cromo basándose en el peso de la piel fresca, es mayor que para aquel efluente residual en donde el proceso se realizó empleando un porcentaje de sal de cromo menor.

El baño de curtido con 6%, se encuentra más saturado que los otros dos casos, por lo que la reactividad de la sal de cromo disminuye y el cromo que está sin reaccionar en el baño se consume más lentamente; esto se debe a que a medida que la concentración de la sal de cromo en el baño aumenta debería haber una mayor fijación de éste sobre la piel, sin embargo cuando se alcanza la saturación de la solución empiezan a desaparecer los grupos catiónicos de la sal de cromo, disminuyendo así la reactividad de éste para con la piel (Adzet, SF).

La concentración de cromo trivalente en el efluente residual de la etapa de curtido que se realizó con 5% de sal de cromo es mayor que la concentración del curtido que se realizó con 5,4%, esto se debe a que con esta última concentración la cantidad de cromo ofrecida para llevar a cabo la curtición es mayor y por ello la fijación del cromo en la piel aumenta ya que la concentración de cromo en el efluente residual disminuye, así mismo esta

concentración en el baño es tal que no logra saturarlo y hacer que los grupos catiónicos desaparezcan como ocurre con el 6% de concentración, en donde se observa una disminución en la cantidad de cromo fijada a la piel debido a que la concentración del efluente residual es mayor.

Por todo lo anterior, se recomienda para próximos estudios realizar pruebas de curtido empleando un porcentaje de sal de cromo que oscile entre 5,4% y 6%, para obtener cual es la dosis óptima para realizar el proceso en donde se obtenga un cuero de excelente calidad y un efluente residual con la menor carga contaminante.

Para ambos casos en donde se redujo la cantidad de sal de cromo agregada al proceso de curtición, los resultados obtenidos en cuanto a la calidad del cuero fueron favorables, ya que el cuero pasó la prueba de ebullición y presentaba una flor lisa, flexible y con un color igual en toda la superficie. Sin embargo, se debe mencionar que el color del cuero no fue similar al producido a escala industrial, debido a que en el botal en donde se realizan las pruebas experimentales no se logra el mismo efecto mecánico que en los botaes industriales, además durante la realización de las pruebas se empleó una sola piel mientras que a escala industrial el proceso se realiza con 100-150 pieles aproximadamente, y el movimiento de las mismas entre sí hacen que estas se doblen y exista una acción mecánica que facilita la penetración de los productos químicos.

Adicionalmente, se sabe que durante la basificación el bicarbonato de sodio se debe agregar de forma lenta y agitando vigorosamente para evitar concentraciones de álcali elevada en zonas determinadas que precipitan la sal de cromo modificando el color del cuero. Durante la realización de las pruebas, el bicarbonato de sodio no se agregó al proceso de igual forma que en el proceso a escala industrial debido a que el equipo experimental no lo permitía, por lo que el color del cuero obtenido fue diferente.

A nivel industrial la prueba de curtir con 5,4% de sal de cromo no dio resultados favorables, debido a que luego de 6 horas de curtido cuando se revisaron los cueros haciendo un corte transversal en una sección de la piel se observó como el cromo no había penetrado en el interior de la misma, pero en la superficie si tenía el color azul característico del curtido. Es importante mencionar que en esta carga en particular, las pieles curtidas a nivel industrial eran de toro, tenían un peso aproximado de 40 Kg y su grosor era de más o menos 3 cm. y las pieles curtidas experimentalmente eran vacunas, tenían un peso aproximado de 30 Kg y un grosor de 1,5 cm.

Debido a la situación económica de la empresa, en donde las pieles a procesar eran escasas, no se pudo realizar la prueba mencionada anteriormente empleando una carga de pieles con características similares a la piel que se curtió experimentalmente, por ello no se puede descartar la posibilidad de realizar el curtido empleando un 5,4% de sal de cromo. Sin embargo, esto permite concluir que el porcentaje de sal de cromo a utilizar en el proceso de curtición, depende del tipo, tamaño y peso de las pieles, así como de la calidad del cuero que se desee obtener, bien sea para exportar o para consumo interno como producto de acabado.

Por todo lo mencionado anteriormente, se recomienda a la empresa implementar un sistema de clasificación de las pieles, según su tipo y tamaño, una vez recibidas y descarnadas las mismas; para así poder realizar el curtido empleando la menor cantidad de cromo y por ende disminuir la cantidad de cromo presente en los efluentes, todo ello sin alterar la calidad del producto.

En la tabla N° 21, se muestra la evaluación de la alternativa para la reducción del contenido de cromo en el efluente residual de la etapa de curtido y se comparan los resultados obtenidos con el porcentaje de cromo empleado en la tenería en estudio del 6%.

Tabla Nº 21: Evaluación de las alternativas para la reducción del contenido de cromo.

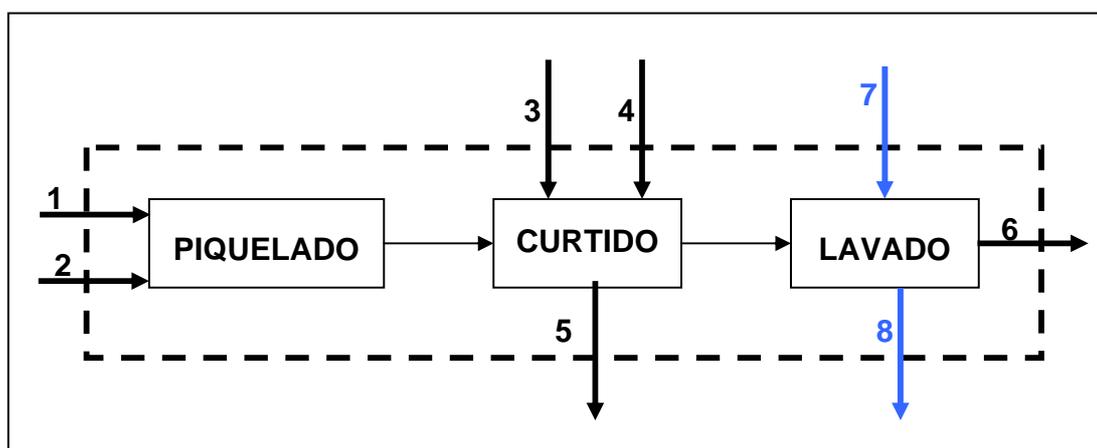
Porcentaje de sal de cromo (%)	Cromo Inicial (g)	Cromo Residual (g)	Cromo Adsorbido/Cromo Inicial	Ahorro de Sal de Cromo (%)	Ahorro (Bs/año)
5	249	35	0.86	16,7	6.190.080
5,4	269	16	0.94	10	3.714.560
6	341	52	0.85	—	—

Se puede apreciar que la cantidad de cromo absorbida por la piel depende de la concentración del baño de curtido. Los valores de la relación cromo absorbido/cromo inicial son menores para aquellos baños cuyas concentraciones son elevadas y sobrepasan el punto de saturación, así como también lo son para aquellos curtidos en donde la concentración de sal de cromo en el baño no es la suficiente para aumentar la adsorción de cromo. Además, se puede observar la cantidad de cromo presente en el efluente residual y el beneficio económico de emplear porcentajes de cromo menores al empleado actualmente por la empresa.

Como los resultados obtenidos empleando 5,4% de sal de cromo en el proceso de curtido fueron favorables, se seleccionó este valor para realizar las pruebas de reuso.

A continuación en la figura Nº 23 se muestra el diagrama de bloques de la etapa de curtido, el cual contiene el balance de masa que se obtendría al ponerse en práctica las medidas de reducción del contenido de cromo presente en el efluente residual.

Figura N° 23: Esquema del balance de masa de la etapa de curtido después de la implementación de las medidas de reducción en la fuente.



En ésta se puede observar como después de implementar las medidas de reducción en la fuente, todas aquellas corrientes que representaban pérdidas de productos químicos desaparecen, haciendo que la cantidad requerida de éstos sea añadida al proceso por lo que se mejora la eficiencia del mismo, la calidad de las pieles y se disminuye la carga contaminante del efluente residual de esta etapa.

En la tabla N° 22, se puede apreciar el balance de masa que se obtendría luego de aplicar las medidas de reducción en la fuente, con respecto a la unidad de producción de la empresa.

En esta tabla el balance de masa muestra nuevamente las pérdidas de materia que ocurren en el proceso, se observa que existe una diferencia de 0,041 Kg/Kg piel, pues la entrada al proceso es de 2,385 Kg/Kg piel, mientras que la masa total a la salida es de 2,344 Kg/Kg piel. Como ya se explicó anteriormente esta diferencia se debe a que durante la realización de las pruebas existen pérdidas, que no pueden ser cuantificadas, como por ejemplo el agua que se pierde a través de la puerta del botal y el agua que

Tabla Nº 22: Balance de masa de la etapa de curtido después de implementar las medidas de reducción en la fuente.

COMPONENTE (Kg/Kg piel)	ENTRADAS					SALIDAS		
	1	2	3	4	7	5	6	8
Piel	1	-----	-----	-----	-----	-----	1,152	-----
Sal de Cromo	-----	-----	0,051	-----	-----	0,006	-----	0,003
Agua	0,238	0,195	-----	0,063	0,756	0,427	-----	0,756
Sal	0,056	-----	-----	-----	-----		-----	-----
Ácido Sulfúrico	-----	0,019	-----	-----	-----		-----	-----
Bicarbonato de Sodio	-----	-----	-----	0,005	-----		-----	-----
Preventol	-----	-----	-----	0,002	-----		-----	-----
TOTAL	1,294	0,214	0,051	0,070	0,756	0,433	1,152	0,759
TOTAL GENERAL	2,385					2,344		

se pierde cuando se descarga la piel del botal. Sin embargo, luego de aplicar las medidas de reducción en la fuente se obtiene una concentración de cromo en el efluente de 4.240 mg/l, lográndose una disminución de 312 mg/l de cromo, dado que no es una disminución considerable de la concentración, es necesario probar otras alternativas para el logro de los objetivos.

IV.5.- EVALUACIÓN DE LAS ALTERNATIVAS PARA EL REUSO DEL CROMO SIN COMBINAR CONTENIDO EN LAS AGUAS RESIDUALES.

Las pruebas que se llevaron a cabo para estudiar las alternativas de reuso del cromo sin combinar, contenido en las aguas residuales de la etapa de curtido, fueron la reutilización directa de las aguas residuales de la etapa de curtido, la reutilización por separado del agua residual de piquelado y de curtido para realizar otro proceso y la reutilización del cromo recuperado por precipitación química. En el anexo N° 5 se muestran los datos experimentales de las pruebas realizadas en esta sección de reciclaje directo y reciclaje por separado de las aguas residuales de la etapa de curtido

IV.5.1.- Reuso directo de las aguas residuales de la etapa de curtido.

La alternativa de reutilizar directamente las aguas residuales de la etapa de curtido para otros procesos de curtición no dio resultados satisfactorios, debido a que ese baño a reusar contiene además de la sal de cromo, bicarbonato de sodio y sal. El bicarbonato de sodio es un agente basificante que se añade al final de la etapa de curtido para mejorar la fijación del cromo sobre la piel, el efecto que éste tiene sobre las moléculas de cromo es el de aumentar su basicidad por lo que las reacciones de olificación se ven favorecidas y de esta manera se forman agregados moleculares de sal de cromo más grandes.

Cuando se introduce en un baño reciclado de curtido una piel desescalada, los agregados moleculares de sal de cromo contenidos en el baño precipitan sobre la superficie de la misma, debido a que su pH es elevado, curtiendo las capas más externas de la piel de forma desigual e impidiendo la penetración de los otros productos químicos que se agregarán en el piquelado, tales como la sal y el ácido sulfúrico. Por todo lo anterior, el reuso directo del baño

de curtido para realizar un nuevo proceso (piquelado y curtido) queda descartado.

IV.5.2.- Reuso por separado del agua residual de piquelado y de curtido.

En la tabla N° 23, se pueden apreciar los resultados obtenidos en la concentración del efluente residual de la etapa de curtido cuando se reutiliza el agua residual de piquelado y de curtido por separado para realizar otro proceso de curtido.

Tabla N° 23: Contenido de cromo en el efluente residual de curtido.

Porcentaje de sal de cromo (%)	Concentración de Cr ⁺³ (mg/l)	
	Baño Residual	1 ^{er} Reciclo
5,4	4.240	2.520

En la tabla N° 23, se puede observar como la concentración de cromo en el efluente residual de la etapa de curtido disminuye cuando se recicla el baño de piquelado y curtido. El cuero obtenido al realizar esta prueba pasó la prueba de ebullición, pero las características finales del producto final no son las más idóneas, debido a que el color obtenido fue muy diferente al que se obtiene cuando se realiza el proceso tradicional sin reciclo de los baños. En la siguiente figura se pueden apreciar las diferencias obtenidas en el cuero.



Figura N° 24: Diferencias obtenidas en el cuero empleando el baño reciclado de piquelado y curtido.

Esta alternativa queda descartada por lo mencionado anteriormente y porque se requieren grandes modificaciones en el proceso de producción que involucran altos costos, ya que se necesitarían tanques para almacenar el baño de piquelado y de curtido, y un estricto control de las características de cada uno de los baños para su utilización, puesto que si se llegase a implementar, el curtido ya no se realizaría en el baño de piquelado, y en este estudio no se contempla la posibilidad de modificar el proceso productivo de la tenería “El Puma” C.A..

IV.5.3.- Reuso del cromo recuperado por precipitación química.

En la tabla N° 24 se encuentran resumidos los datos obtenidos luego de realizar la precipitación química del cromo para su posterior reuso en el proceso, con diversos agentes precipitantes.

Los datos obtenidos de volumen de lodo y de sobrenadante indican la necesidad de implementar un sistema de filtro cuando se emplea hidróxido de sodio como agente precipitante, ya que de no filtrarse se obtendría un licor de cromo muy diluido y de menor calidad para su reuso.

Tabla N° 24: Precipitación química del cromo con diversos precipitantes.

Concentración del Agua Residual (ppm)	Agente Precipitante	Masa de Precipitante (g)	Concentración de Cr ⁺³ en el Sobrenadante (ppm)	Volumen de Lodo sin Filtrar (ml/l)	Volumen de sobrenadante (ml)	
					Sin Filtrar	Filtrado
4.400	NaOH	10,10	21	900	100	800
4.400	CaO	7,10	332	430	570	850
4.400	MgO	5,10	766	500	500	850

En la tabla N° 25 se encuentran resumidos los datos obtenidos luego de realizar la disolución con ácido sulfúrico del lodo formado luego de la precipitación química del cromo.

Tabla N° 25: Disolución con ácido sulfúrico

Agente Precipitante	Masa de Ácido Sulfúrico (g)	Concentración de Cr ⁺³ en la Disolución (ppm)	Volumen de la Disolución (ml)	% Recuperación
NaOH	12,43	9.480	430	92
CaO	11,68	9.240	400	84
MgO	10,62	8.440	350	67

En las tablas anteriores se puede apreciar que el porcentaje de cromo recuperado mediante precipitación química es elevado, lo cual quiere decir que ésta es una alternativa muy eficiente para recuperar el cromo de las

aguas residuales de curtido. Desde el punto de vista ambiental, el mejor agente precipitante es el hidróxido de sodio debido a que con éste se obtiene la menor concentración de cromo trivalente en el sobrenadante y el mayor porcentaje de recuperación. Sin embargo, el empleo del hidróxido de sodio como agente precipitante requiere de un sistema de filtración para separar el hidróxido de cromo obtenido del sobrenadante, puesto que la velocidad de sedimentación es baja, en cambio con los otros dos agentes precipitantes ésta es mayor y se pueden separar fácilmente por decantación.

En el anexo N° 6 se pueden observar los precios de los agentes precipitantes utilizados. Desde el punto de vista económico, el mejor agente precipitante es el óxido de calcio debido a que su costo es menor, adicionalmente, es empleado actualmente en la empresa por lo que se encuentra disponible, no requiere de un sistema de filtración para la separación del hidróxido de cromo para su posterior disolución y como se observa en la tabla anterior su porcentaje de recuperación es alto. Adicionalmente, con óxido de calcio se requiere menos cantidad de álcali para precipitar el cromo que con hidróxido de sodio.

Con la precipitación química del cromo se logra disminuir en 4.068 mg/l la concentración del mismo en los efluentes residuales, pero dicha concentración todavía es elevada y no cumple con las normativas ambientales establecidas, por lo que requiere de un tratamiento posterior. Sin embargo, la reacción de precipitación se puede ver favorecida al adicionar en exceso el agente precipitante, como por ejemplo en relación 2:1, ó aumentando el pH de la solución.

En la figura N° 25 se puede observar el líquido residual que se obtiene luego de realizar la precipitación química del cromo, y se comparan estos con el efluente residual de la etapa de curtido sin ningún tratamiento.



Figura N° 25: Comparación entre los efluentes obtenidos de la precipitación química y el efluente residual de la etapa de curtido.

En la figura N° 26 se muestran los lodos obtenidos después de filtrar el precipitado obtenido luego de realizar la precipitación química del cromo con los diversos agentes precipitantes.

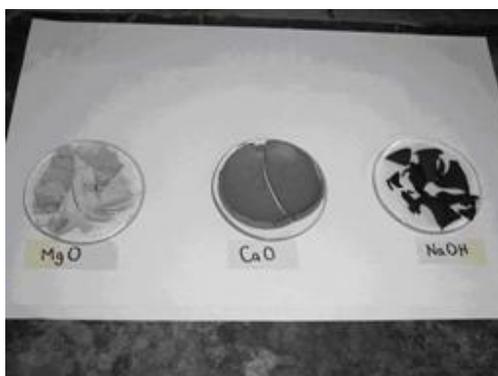


Figura N° 26: Lodos formados durante la precipitación química.

En la figura N° 27 se muestran los licores recuperados de sulfato de cromo que se obtienen luego de realizar la disolución con ácido sulfúrico del lodo formado luego de la precipitación (recipientes pequeños).



Figura N° 27: Licores de sulfato de cromo obtenidos con cada agente precipitante.

El sistema de precipitación química que se recomienda instalar en la Tenería “El Puma” C.A. es el que se muestra en la figura N° 28. El agua residual de la etapa de curtido se envía al tanque de almacenamiento (T-101), el cual tiene una capacidad de 5 m^3 que le permite almacenar el efluente de tres cargas del proceso de curtido; luego éste es bombeado hacia el decantador (D-101), donde se agrega el óxido de calcio en polvo mientras que la solución es agitada, luego de transcurridas 24 horas en reposo el sobrenadante que aún posee cierto contenido de cromo se envía a la planta de tratamiento puesto que todavía no puede ser descargado. Este contenido de cromo obedece en parte a las pequeñas partículas de cromo precipitado que se encuentran en suspensión en el sobrenadante y que pueden ser removidas con un sistema de filtración. Por otro lado, el precipitado de cromo es bombeado hacia el tanque (T-102), cuya capacidad es de 3.5 m^3 y donde se lleva a cabo la disolución con ácido sulfúrico, el cual se encuentra almacenado en el tanque (T-104) de capacidad 1.5 m^3 . Finalmente, el licor de cromo obtenido es enviado al tanque de almacenamiento (T-103) donde se ajustan las condiciones de concentración y basicidad para poder ser empleado nuevamente en el proceso en forma líquida.

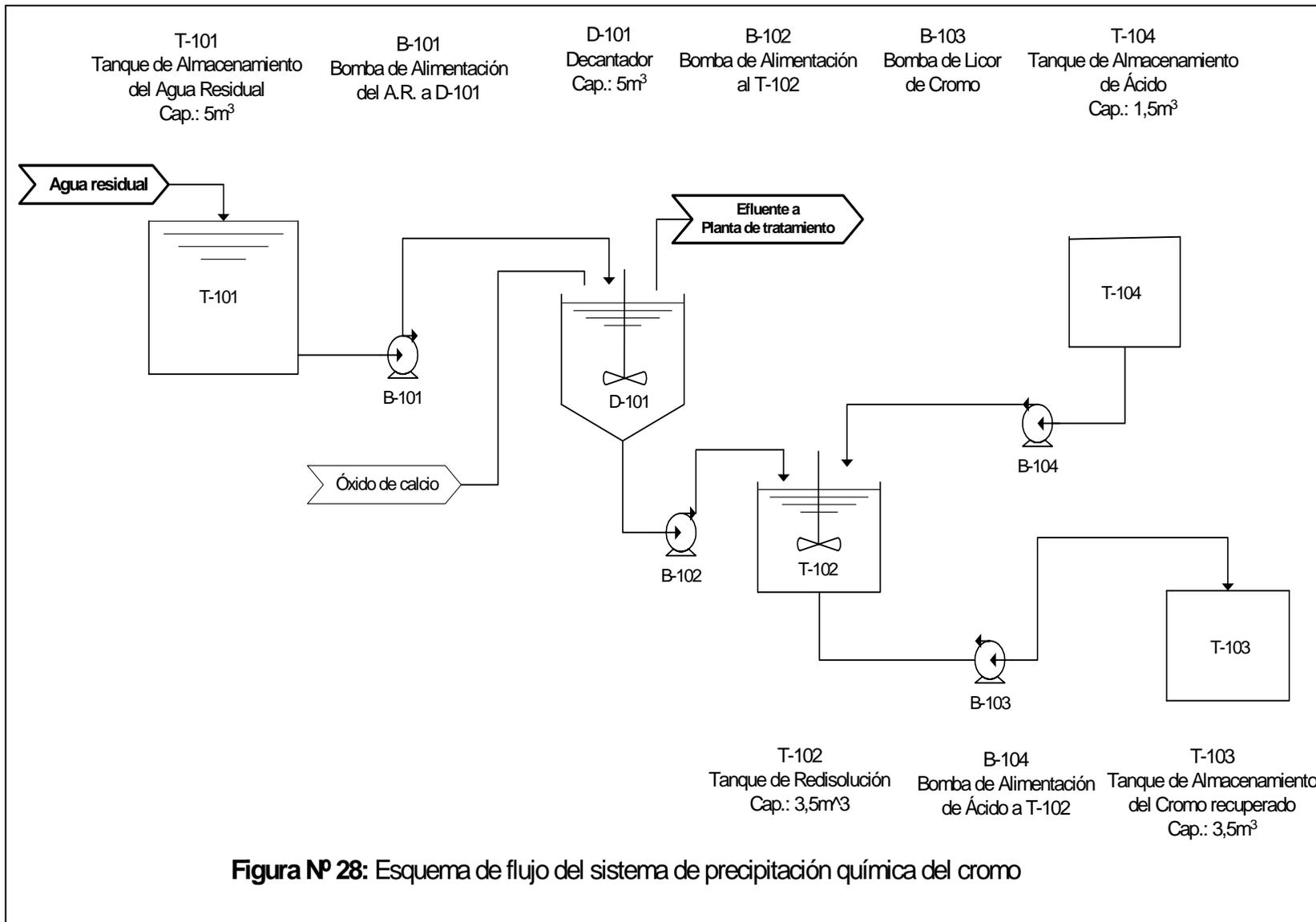
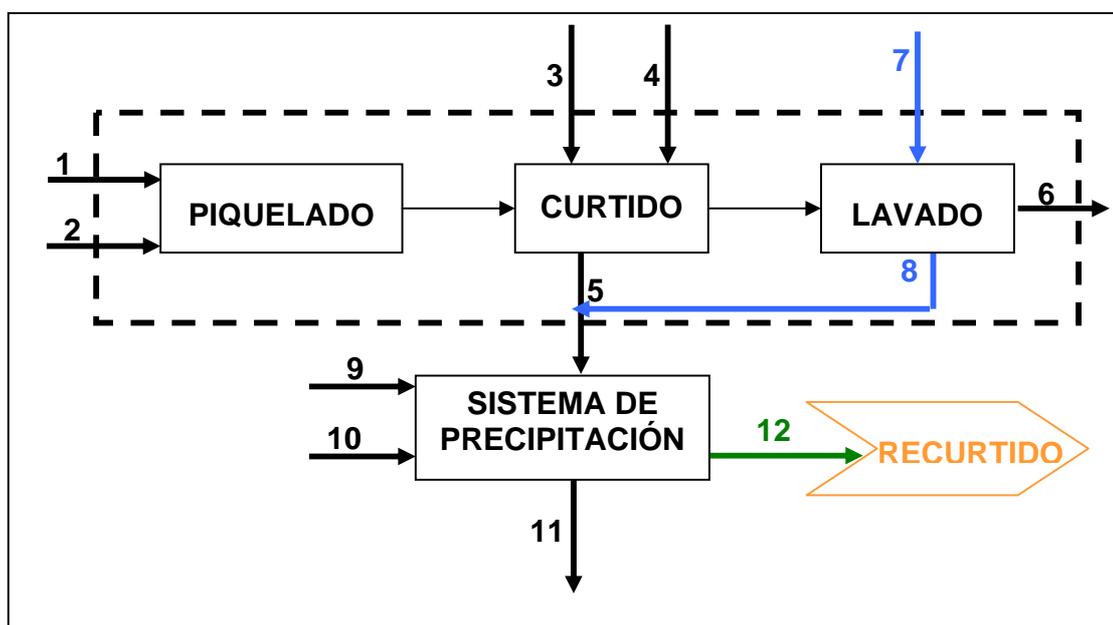


Figura Nº 28: Esquema de flujo del sistema de precipitación química del cromo

A continuación en la figura N° 29 se muestra el diagrama de bloques de la etapa de curtido al ponerse en práctica la medida de recuperación/reuso del cromo contenido en el efluente residual.

Figura N°29: Esquema de la recuperación del cromo contenido en el efluente residual de la etapa de curtido.



En el sistema de precipitación del cromo pueden incluirse además de la corriente de descarga del baño de curtido (5), las corrientes de lavado de los cueros (8) y la descarga del recurtido y teñido. Sin embargo, antes de proceder a incluir estas corrientes es necesario realizar ensayos a escala de laboratorio, ya que la corriente de recurtido y teñido contiene diversos componentes diferentes a los que contiene el baño de curtido, entre ellos formiato de sodio, anilina y agentes humectantes que podrían interferir en la reacción de precipitación.

El licor de cromo recuperado se emplea frecuentemente en la recurtición debido a que se obtiene en forma líquida, por ello el balance de masa en la

etapa de curtido permanece igual modificando sólo las características del efluente residual que se descarga a la planta de tratamiento. En la tabla N° 26 se observan los valores de DQO y la concentración de cromo trivalente en el efluente residual antes y después de someterse al tratamiento de precipitación química.

Tabla N° 26: Comparación de las características del efluente residual con y sin el tratamiento de precipitación química.

Parámetro		Efluente sin tratar	Efluente tratado		
			MgO	CaO	NaOH
DQO (mg/l)	Cromo	2.035	354	154	9,7
	Materia Orgánica	1.965	1.646	1.246	990
Concentración de Cr ⁺³ (mg/l)		4.400	766	332	21

Tal y como se explicó anteriormente, estos valores de demanda química de oxígeno están sujetos a la interferencia ejercida por la presencia del cromo. Además, la presencia de agentes precipitantes en los efluentes también ejerce interferencia, lo cual se verificó durante la realización de los análisis, ya que al agregar el catalizador de sulfato de plata se formó un precipitado del mismo que impedía la realización correcta de los análisis; por lo que se procedió a repetir los mismos sin agregar el catalizador, dado que éste sólo aumenta la velocidad de reacción.

La implementación de la técnica de precipitación química para recuperar y reusar la sal de cromo sin combinar contenido en el efluente residual de la etapa de curtido trae consigo una serie de beneficios económicos como se

pueden observar en la tabla N° 27, la cual contiene el costo de la inversión inicial, los costos de mantenimiento y el período de recuperación de la inversión (MATCHE, 2004).

Tabla N° 27: Evaluación económica de la alternativa de recuperación/reuso del cromo sin combinar contenido en el efluente residual.

Ahorro en sal de cromo (Kg/año)	Ahorro económico (Bs/año)	Inversión Inicial (Bs/año)	Costos de operación (Bs/año)	Período de recuperación de la inversión
3.214	4.113.920	11.840.000	2.407.890	7 años

En la tabla N° 27 se puede observar como la alternativa de recuperar/reusar el cromo contenido en el efluente residual de la etapa de curtido es rentable, debido a que la cantidad que se recupera es alta y su costo es elevado lo que implica que se ahorren al año 4.113.920 Bs, así mismo, la implementación de la medida es sumamente sencilla y sus costos de operación y mantenimiento son menores al ahorro que se obtiene con la implementación de la medida por lo que el período de recuperación de la inversión es corto.

Si se incluyen la descarga del lavado y del recurtido, se obtendrá un mayor ahorro en sal de cromo pero se requerirá de una mayor inversión inicial, pues se incrementa el volumen de los tanques de almacenamiento; así mismo se incrementarán los costos de operación al requerir mayor cantidad de insumos químicos. Por otro lado, con esta forma de tratar y recuperar el cromo se disminuye la concentración del mismo en el efluente que va a la planta de tratamiento, por lo que esta alternativa conlleva también a un ahorro en productos químicos empleados en la planta, tales como polielectrolito y sulfato de aluminio.

IV.6.- EVALUACIÓN DE LAS ALTERNATIVAS PARA EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES CON ALTO CONTENIDO DE CROMO.

Actualmente, el efluente residual de la etapa de curtido se mezcla con los efluentes de las otras etapas y todos son enviados sin ningún tratamiento previo a la planta de tratamiento de la tenería, aumentando así los costos de operación y mantenimiento de la misma y operando de forma ineficiente. Con el fin de establecer una alternativa de tratamiento más eficiente, se procedió a evaluar técnicamente las tecnologías de ósmosis inversa, adsorción e intercambio iónico.

IV.6.1.- Ósmosis inversa.

Una de las alternativas de tratamiento del cromo presente en el efluente residual de las tenerías es el proceso de ósmosis inversa, el cual se encarga de remover los sólidos disueltos en el agua ya sean sales o moléculas orgánicas. El sistema de ósmosis inversa que se evaluó en este estudio permite recuperar entre un 17-75% del cromo presente en el efluente residual de un flujo de 480 GPD, su esquema de flujo se puede apreciar en la figura N° 30. El sistema consiste en un tanque de almacenamiento de agua residual (T-101) una bomba de alimentación (B-101) que permite enviar el agua residual hacia el recipiente (V-101) en el cual se encuentra la membrana de ultrabaja presión encargada de retener los iones de cromo. Así mismo, posee un manómetro a la entrada del recipiente, el cual regula la presión a un valor entre 20 y 75 psi y reguladores de flujo del agua de producto y de rechazo.

En el sistema de ósmosis inversa no es posible alimentar el efluente de la etapa de curtido directamente a las membranas (debido a la alta carga contaminante de los efluentes y a las propias limitaciones de este tipo de membranas); por ello los sistemas de ósmosis inversa son considerados la

parte final del tratamiento de aguas residuales debido a la fineza de su trabajo. Como en este trabajo se desea obtener una alternativa que permita disminuir el contenido de cromo en el efluente de la etapa de curtido antes de que éste sea enviado a la planta de tratamiento de aguas residuales, esta alternativa no es técnicamente viable y por ello queda descartada.

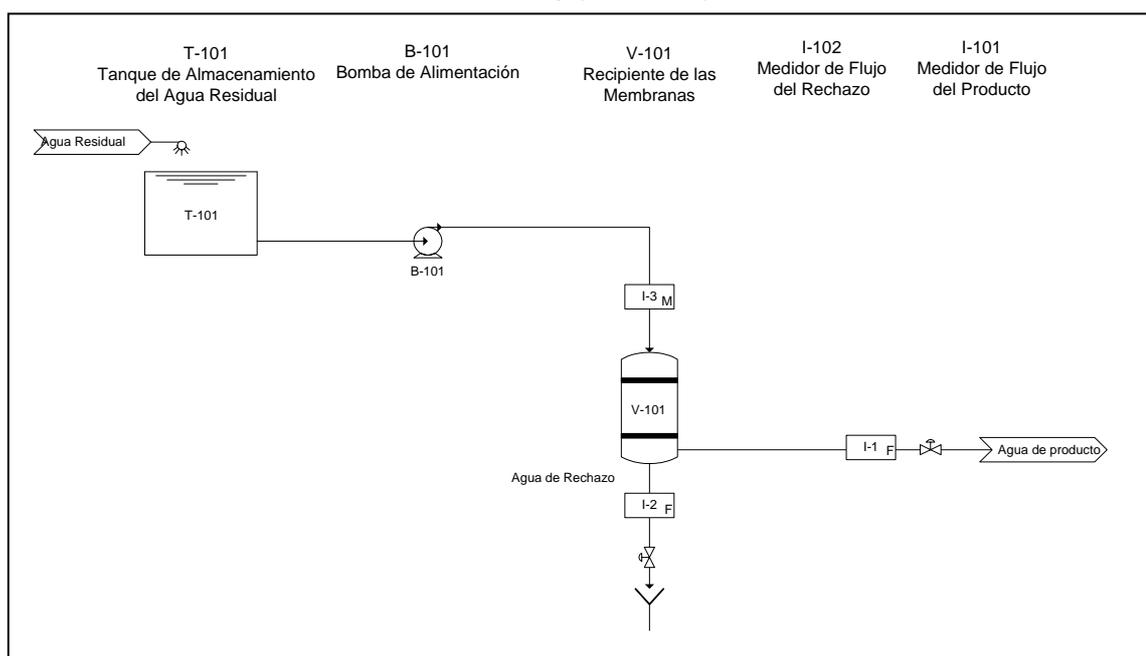


Figura Nº 30: Esquema de flujo del sistema de ósmosis inversa.

Fuente: Aquapro/1800agua.com

IV.6.2.- Adsorción.

Otra de las alternativas que se emplea para eliminar el cromo de las aguas residuales de las tenerías es la adsorción. La unidad de adsorción en columnas de lecho fijo utilizando gel de sílice modificado (APG) en forma de pellets como adsorbente, que se evaluó en este estudio se presenta en la figura Nº 31. Con este sistema se obtiene un porcentaje de recuperación del cromo del 60%. El tanque de almacenamiento (T-101) contiene la solución de agua residual a tratar, la cual es bombeada por (B-101) a la columna (C-101) donde por el tope de la misma se recoge la solución limpia. Las

válvulas de compuerta permiten controlar el caudal alimentado y operar las columnas en paralelo, de manera que la columna (C-102) entre en operación una vez que se alcanza el punto de ruptura de la columna (C-101). La desorción y recuperación del cromo adsorbido por el APG es factible, sin embargo no se tiene información suficiente sobre este proceso.

Adicionalmente, se sabe que para evitar problemas operacionales en las columnas de adsorción el agua residual debe ser sometida previamente a un proceso de precipitación y redilución, constituyendo así la técnica de adsorción parte del tratamiento que se le debe dar al efluente residual de la etapa de curtido.

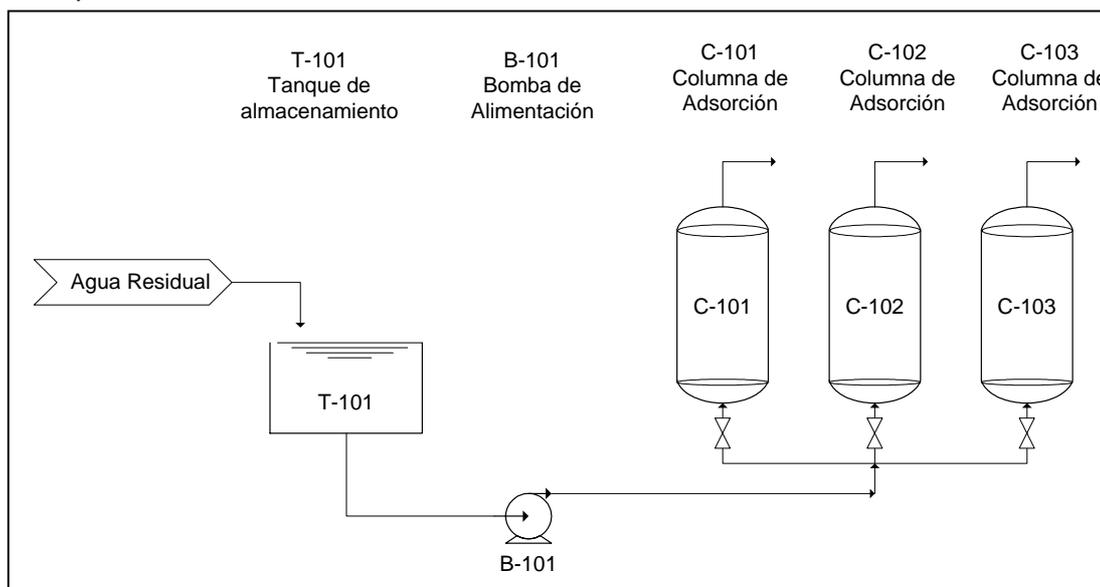


Figura Nº 31: Esquema de flujo de la unidad de adsorción con AGP.

Fuente: CYTED, 2001b

IV.6.3.- Intercambio iónico.

La tecnología de intercambio iónico también se emplea para el tratamiento del cromo contenido en las aguas residuales de la etapa de curtido. El sistema evaluado económicamente se conoce como IERECHROM® , el cual procesa un flujo de 10 m³/día y emplea una resina carboxílica para retener el

chromo. Con esta alternativa se logra recuperar el 90 % del cromo presente en el efluente residual de la etapa de curtido. En la figura N° 32 se puede observar el esquema de flujo del proceso IERECHROM®, el cual consiste principalmente de dos columnas de intercambio iónico cada una rellena con 100 litros de resina (C-101 y C-102), dos decantadores (D-101 y D-102) para la separación y recuperación del hidróxido de cromo, dos filtros (F-101 y F-102) y una serie de tanques (T-101, T-102, T-103 y T-104) para el almacenamiento de la alimentación, los insumos químicos y productos.

Este sistema permite la regeneración de la resina con peróxido de hidrógeno a través de una oxidación de las especies de cromo a cromatos, los cuales pueden ser empleados en la industria de la galvanoplastia (previo ajuste de su concentración) o en las mismas tenerías después de reducirle a cromo trivalente.

Tomando en cuenta los datos de la bibliografía, se puede decir que la tecnología de intercambio iónico es excesivamente costosa, por lo que es aplicable en aquellas industrias curtiembres donde la producción es elevada y los volúmenes de efluente residual son grandes. La tenería “El Puma” C.A es una industria de producción media y a pesar de que sus efluentes son altamente contaminantes el volumen de los mismos no se adapta al diseño propuesto por esta alternativa; es decir, para el tratamiento de los efluentes de la tenería en estudio se debe evaluar y redimensionar la capacidad de la unidad de intercambio iónico. Adicionalmente, en este sistema los costos de regeneración de la resina son altos y presenta la desventaja de manejar productos químicos peligrosos, como ácidos y álcalis fuertes.

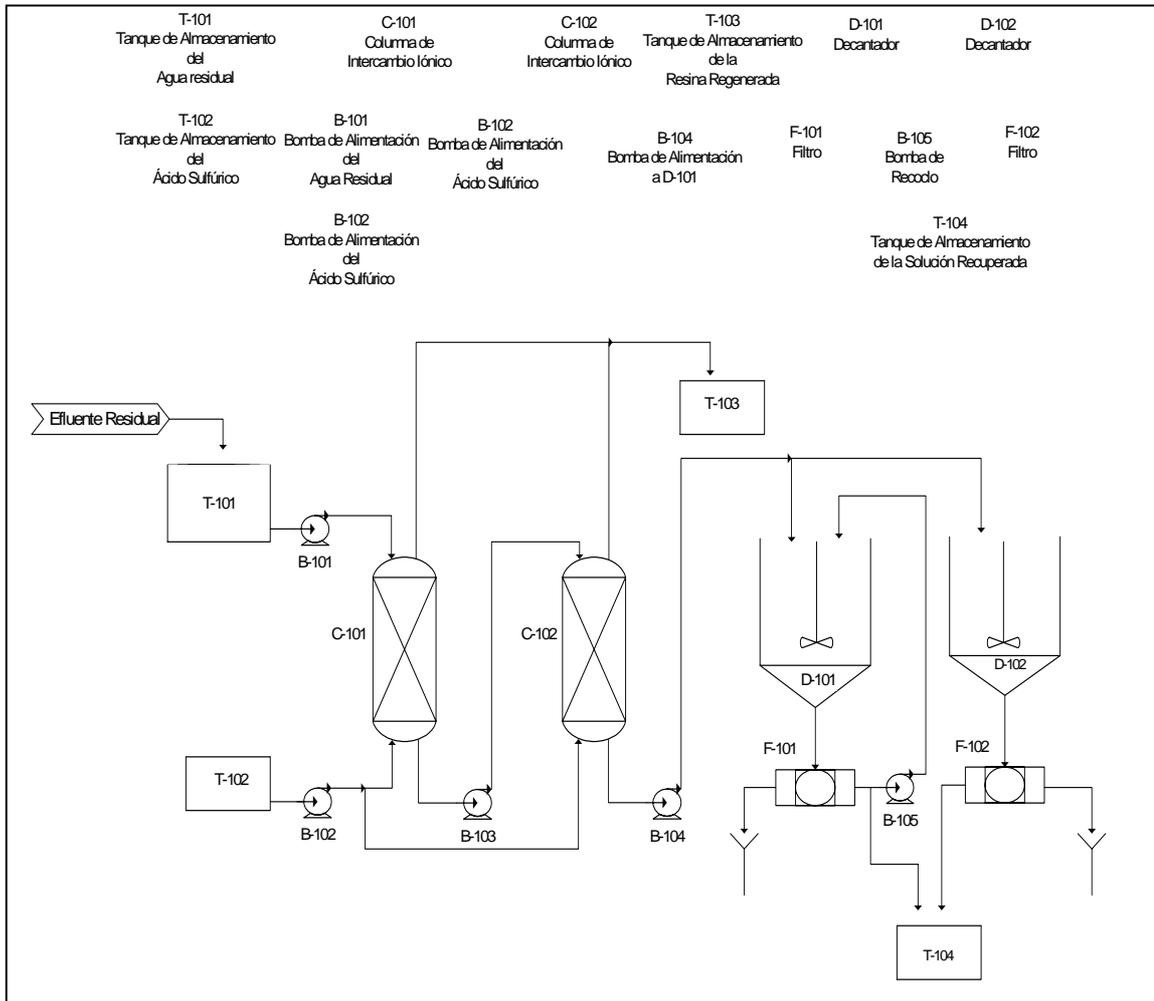


Figura N° 32: Esquema de flujo del proceso IERECHROM®.

Fuente: Petruzzelli, 1994

Para finalizar, se puede decir que todas las alternativas de tratamiento estudiadas anteriormente constituyen parte del tratamiento que se le debe dar al efluente residual de la etapa de curtido, pero ninguna individualmente logra los resultados deseados en cuanto a los límites permisibles del contenido de cromo.

Por todo lo mencionado anteriormente y debido a que la cantidad de cromo que se está descargando en el río Mariara y el contenido en los lodos de la

planta sobrepasa los niveles permitidos por la normativa ambiental, la alternativa de tratamiento actual que se le da al efluente residual de la etapa de curtido, la cual consiste en precipitar químicamente el cromo sin redisolverlo, debe ser evaluada y mejorada con el fin de aprovechar al máximo las instalaciones existentes en la planta de tratamiento y precipitar eficientemente el cromo que todavía se encuentra presente en el agua residual luego de aplicar las medidas de reducción y reciclaje.

Para realizar el tratamiento de precipitación química del efluente residual de la etapa de curtido, no se debería mezclar éste con los efluentes residuales de las otras etapas, ya que esto dificulta la precipitación química del cromo, por lo que se requieren cantidades mayores de agente precipitante, floculante y coagulante, adicionalmente aumenta el caudal de efluente a tratar lo que hace que las dimensiones de la planta de tratamiento sean tan grandes.

Para disminuir los costos de operación de la planta de tratamiento, ésta se debería rediseñar de manera de tratar por separado los efluentes residuales de las etapas de ribera, curtido y acabado. Adicionalmente, se deben hacer ensayos de laboratorio para verificar si la cantidad de agente precipitante, floculante y coagulante agregadas a la planta de tratamiento son las cantidades adecuadas para alcanzar la precipitación química del cromo.

Finalmente, en la tabla N° 28 se resumen todas las medidas que deben implementarse en la tenería “El Puma” C.A. con el fin de adecuar la etapa de curtido bajo el enfoque de producción limpia.

Tabla N °28: Resumen de las alternativas a aplicar en la tenería
“El Puma” C.A.

Reducción en la Fuente	Implementación de las buenas prácticas de operación.
	Disminución de la sal de cromo agregado al proceso.
Reciclaje	Recuperación/reuso del cromo mediante precipitación química.
Tratamiento	Precipitación química del cromo en la planta de tratamiento.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

A continuación en esta sección, se presentan las conclusiones obtenidas después de culminar este trabajo.

En primer lugar, se mencionan aquellas conclusiones que se obtuvieron al finalizar la etapa de *preevaluación* de este estudio, las cuales son:

- La tecnología de los botaes de acero inoxidable es más eficaz y menos contaminante que la tecnología de los botaes de madera.
- El tratamiento final dado por la tenería “El Puma” C.A. a sus efluentes residuales de la etapa de curtido desplaza los problemas de contaminación del estado líquido al estado sólido.
- La tenería “El Puma” C.A. opera un 13% de su capacidad total, es decir, procesa 300 cueros mensuales.
- Actualmente, para una producción de 15.600 cueros al año se consumen innecesariamente 280 m³/año de agua.
- Las malas prácticas de operación llevadas a cabo en la empresa ocasionan una pérdida de ácido sulfúrico del 0,8% respecto al consumo anual, de cloruro de sodio de 0,5% y de sal de cromo de 2%.

Luego de culminar el *balance de masa* y la *caracterización* del efluente residual, podemos decir que:

- Los parámetros analizados en la caracterización del efluente residual de la etapa de curtido sobrepasan los límites permitidos por la normativa ambiental.
- La demanda química de oxígeno (DQO) no es un parámetro confiable para caracterizar y establecer la calidad del efluente residual de la etapa de curtido de una tenería.

Después de realizar las *pruebas de reducción en la fuente* se concluye que:

- Las buenas prácticas de operación son medidas a corto plazo, de fácil aplicación y bajo costo, que al implementarse reducen notablemente la carga contaminante del efluente residual de la etapa de curtido.
- La implementación de las buenas prácticas de operación conlleva a un ahorro de al menos 830.000 Bs/año.
- El proceso de curtición se lleva a cabo empleando la técnica de baños cortos, lo cual corresponde a un 17% de agua con respecto al peso de la piel en tripa.
- La temperatura alcanzada en el baño de curtido es de aproximadamente 47 °C, siendo este valor muy cercano al límite establecido de los 50°C.
- El porcentaje de ácido empleado por la tenería “El Puma” C.A. de 2% para realizar el piquelado, es la cantidad mínima que se debe utilizar para obtener la calidad deseada del cuero.
- La concentración de cromo trivalente en el baño de curtido, es inversamente proporcional al tiempo que tarde este proceso.
- La forma de dosificar la sal de cromo durante el curtido, no influye en la concentración de cromo trivalente del efluente residual descargado en esta etapa.
- La forma de dosificar el bicarbonato de sodio al finalizar la etapa de curtido afecta la coloración obtenida en el cuero.
- El proceso de curtido llevado a cabo en la Tenería “El Puma” C.A. se puede realizar empleando 5,4% de sal de cromo, obteniéndose un ahorro en sal de cromo del 10% lo que se traduce en un ahorro económico de 3.714.560 Bs/año.

- El porcentaje de sal de cromo empleado en la curtición depende del tipo de pieles a curtir, del peso, tamaño y espesor de las mismas, así como también del uso final que se le dé al cuero.

Al culminar las *pruebas de reciclaje* se puede concluir que:

- El reuso directo del baño de curtido, no se puede implementar en aquellos procesos en donde el curtido se realiza en el baño de piquelado.
- El reuso por separado del baño de piquelado y curtido da resultados favorables en cuanto a la calidad del cuero, pero para implementarse se requiere modificar el proceso productivo de la curtiembre.
- La alternativa de recuperar por precipitación química el cromo contenido en las aguas residuales de la etapa de curtido y reusarlo en el proceso productivo es rentable, alcanzándose porcentajes de recuperación entre 67-92%.
- Desde el punto de vista técnico y económico el mejor agente precipitante del cromo es el óxido de calcio, con el que se recupera un 84% del cromo.
- Desde el punto de vista ambiental, el mejor agente precipitante del cromo es el hidróxido de sodio con el cual se recupera un 92% del cromo presente en el efluente residual.
- Con la implementación de la alternativa de recuperar y reusar el cromo contenido en las aguas residuales se obtiene un ahorro de 4.113.920 Bs/año en sal de cromo.

Finalmente, luego de realizar la *evaluación técnica de las alternativas de tratamiento* se concluye que:

- Las tecnologías de adsorción, intercambio iónico y ósmosis inversa constituyen parte del tratamiento que se le debe dar al efluente residual de la etapa de curtido.
- La tecnología de ósmosis inversa no es viable técnicamente, ya que no se puede alimentar directamente el agua residual de la etapa de curtido por las características de las membranas.
- La tecnología de adsorción requiere que el agua residual de la etapa de curtido sea precipitada y disuelta para no dañar la resina.
- La tecnología de intercambio iónico IERECHROM® tiene una capacidad muy grande por lo que debe ser rediseñada y evaluada para ser aplicable a la tenería en estudio.
- Luego de aplicar las medidas de reducción y reciclaje, el tratamiento final que se le debe dar al cromo contenido en las aguas residuales debe ser la precipitación química.
- El efluente residual de la etapa de curtido debe tratarse por separado de los otros efluentes, para facilitar la precipitación química del cromo.

**CAPÍTULO VI:
RECOMENDACIONES**

En esta sección se dan a conocer todos aquellos aspectos que pueden mejorar el proceso de producción y futuros trabajos que se vayan a realizar en esta área.

- ✦ Realizar la clasificación de las pieles según su tamaño, peso y tipo luego del descarnado de las mismas, con el fin de emplear un menor porcentaje de agente curtiente.
- ✦ Implementar las buenas prácticas de operación establecidas en este trabajo con el fin de disminuir los volúmenes de agua desechados y las pérdidas de insumos químicos producidas.
- ✦ Implementar la medida de reducción en la fuente estudiada, de curtir empleando el 5,4% de la sal de cromo basándose en el peso de la piel fresca.
- ✦ Realizar la precipitación química del cromo modificando la cantidad de agente precipitante, la velocidad de agitación, el pH y la temperatura, para obtener las condiciones más favorables con la que se logre precipitar la mayor cantidad de hidróxido de cromo.
- ✦ Realizar la disolución del lodo formado modificando la cantidad de ácido sulfúrico, la velocidad de agitación, el pH y la temperatura de la reacción para obtener las condiciones favorables con las que se logre recuperar la mayor cantidad de sulfato de cromo.
- ✦ Evaluar la planta de tratamiento actual para tratar por separado cada uno de los efluentes residuales de las etapas del proceso productivo.
- ✦ Realizar ensayos de laboratorio para determinar las cantidades óptimas de agente precipitante, floculante y coagulante que se debe agregar para realizar la precipitación química del cromo.

- ✦ Realizar el curtido de una piel con licor de cromo recuperado para verificar la calidad del cuero obtenido.

CAPÍTULO VII: BIBLIOGRAFÍA

-
- ❖ ADZET, J.M. **Química técnica de tenería**. Sin fecha (SF).
 - ❖ ANSARI, M. **Source reduction and recycling for pollution prevention in chemical plants**. Water Science & Technology, Vol. 30, N° 5, 1994, pp. 204-213.
 - ❖ APHA – American Pollution Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Vigésima edición, Estados Unidos, 1998.
 - ❖ ARRUTI S. Y E. MORENO. **Trabajo de Grado. Estudio técnico y económico de la recuperación y reciclaje de cromo mediante el diseño de un sistema de procesamiento de lodos residuales en la empresa curtiembre venezolana**. Barquisimeto, 1998.
 - ❖ CEPIS – Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. **Guía técnica para la minimización de residuos en curtiembres**. Organización Panamericana de la Salud, División de Salud y Ambiente, Lima, 1993.
 - ❖ CEPIS – Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. **Proyecto Industria del Cuero en el Uruguay Tratamiento del Cromo Residual**. Organización Panamericana de la Salud, División de Salud y Ambiente, Lima, 1993, 7 pp 1-7.
 - ❖ CEPIS – Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. **Curtición al cromo y ecología**. Organización Panamericana de la Salud, División de Salud y Ambiente, Lima, 1997, 17 pp.
 - ❖ CHIN PAO, H y W. MIN HWUANG. **Chromium removal by carbon adsorption**. Journal WPCF. Vol 47, N°10. Estados Unidos, 1975.
 - ❖ CUEROAMERICA. [http://www.cueroamerica.com/Tecnología/Ventajas de la Curtición con Licores de Cromo.htm](http://www.cueroamerica.com/Tecnología/Ventajas%20de%20la%20Curtición%20con%20Licores%20de%20Cromo.htm). Consultada en Diciembre de 2002.
 - ❖ CUERONET. [http://www.cueronet.com/Balance del Cromo en el proceso Tradicional del Curtido.htm](http://www.cueronet.com/Balance%20del%20Cromo%20en%20el%20proceso%20Tradicional%20del%20Curtido.htm) Consultada en Diciembre de 2002.
 - ❖ CYTED – Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. **Catalizadores y adsorbentes iberoamericanos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales**. Ediciones CYTED, Madrid, 2000.

- ❖ CYTED – Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. **Catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental en la región iberoamericana**. Ediciones CYTED, Madrid, 2001.
- ❖ CYTED – Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. **Problemas ambientales con soluciones catalíticas**. Ediciones CYTED, Madrid, 2001.
- ❖ CYTED – Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. **Recuperación de cromo presente en aguas de tenerías**. Ediciones CYTED, Madrid, 2001.
- ❖ De GARMO, P. **Ingeniería Económica**. 10° Edición, Prentice Hall, México, 1998, 650 pp.
- ❖ DUDAMEL, W. **Trabajo de Grado. Alternativas de manejo, recuperación y reciclaje de cromo en el proceso de curtición de pieles**. Caracas, 1999.
- ❖ EPA – Environmental Protection Agency. **Introduction to Pollution Prevention: Training Manual**. Estados Unidos, 1995, 184 pp.
- ❖ FABIANI, C.; F. Ruscio; M. Spadoni y M. Pizzichini. **Chromium III salts recovery porches from tannery wastewater**. 1996, pp 183-191.
- ❖ GACETA OFICIAL DE LA REPÚBLICA DE VENEZUELA N° 5305. **Normas para la clasificación y el control de la calidad de las aguas de la Cuenca del Lago de Valencia. Decreto N° 3219**. Caracas, 1999.
- ❖ GIL, E.; C. SALDARRIAGA y A. OCAMPO. **Uso de cenizas volantes en la eliminación de Cr (III) de aguas residuales**. Colombia. 1999. pp. 103-105.
- ❖ GÓMEZ, C.; J. ABDALA y J. LOTITO. **Reuso de líquidos residuales de curtiembres**. Instituto Nacional de Ciencia y Técnica Hídrica. Buenos Aires. 1978. pp 74-76.
- ❖ GONZÁLEZ, P. **Diagnóstico de prevención de la contaminación: tenería (curtiembre)**. Proyecto para la Prevención de la Contaminación Ambiental. Agencia para el Desarrollo Internacional, Estados Unidos, 1998.

-
- ❖ GUJER, U. **Waste minimization: a major concern of the chemical industry.** Water Science & Technology, Vol. 24, N° 12, 1991, pp. 43-56.
 - ❖ KABDASLI, I; O. TUNAUY y D. ORHON. **The treatability of chromium tannery wastes.** Water Science & Technology, Vol. 28, N° 2, 1993, pp. 97-105.
 - ❖ LIU, M. **Removal and recovery of chromium (III) from aqueous solutions by a spheroidal cellulose adsorbent.** Water Environment Research. Vol. 73, N° 3. 2001. pp 322-328.
 - ❖ MATCHE. <http://www.matche.com/EquipCost/Index.htm>. Consultada en febrero de 2004.
 - ❖ MONTGOMERY, D. **Diseño y Análisis de Experimentos.** 2° Edición, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1991, 589 pp.
 - ❖ MOORE, L. **Theory vs. Practice in Metals Precipitation.** Industrial Wastewater-Water Environment Federation. Vol. 6, N° 1, 1998, pp. 31-33.
 - ❖ NIEMCZYNOWICZ, J. **New aspects of urban drainage and pollution reduction towards sustainability.** Water Science & Technology, Vol. 30, N° 5, 1994, pp. 269-277.
 - ❖ Organización Panamericana de la Salud (OPS) 1990. Organización Mundial de la Salud (OMS). **Cromo.** Serie de Vigilancia.
 - ❖ PANSWAD, T. y O. CHAVAIPARIT. **A bench scale study on chromium recovery from tanning waste water.** Water Science and Technology. Vol 31. N° 9. 1995, pp 73-81.
 - ❖ PERRY. **Manual del Ingeniero Químico.** Editorial Mc-Graw Hill. 6^{ta} Edición. México, 1996. pp 76.
 - ❖ PETA - Planta Experimental de Tratamiento de Aguas. **Caracterización de los efluentes residuales de tenerías venezolanas.** Caracas, 1993, pp 13.
 - ❖ PETRUZZELLI, D., G. TIRAVANTI, M. SANTORI y R. PASSINO. **Chromium removal and recovery from tannery wastes: laboratory investigation and field experience on a 10 m³/d demonstration plant.** Water Science & Technology, Vol. 30, N° 3, 1994, pp. 225-233.

- ❖ PNUMA – Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. **Producción Más Limpia: Un paquete de recursos de capacitación.** México, 1999.
- ❖ ROIG. M.; A. MARTÍNEZ y J. FERRER. ***Eliminación de cromo en efluentes procedentes de la industria de acabado de piel curtida.*** INESCOP. España. 1999. pp 17-24.
- ❖ SANTIAGO, I., WORLAND, V., CAZARES-RIVERA, E. y CADENA, F. Proceedings of the 47th Industrial Waste Conference, Purdue University. ***Adsorption of hexavalent chromium onto tailored zeolites.*** 1992, pp. 699-710.
- ❖ TIRAVANTI, G., D. PETRUZZELLI y R. PASSINO. ***Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery.*** Water Science & Technology, Vol. 36, N° 2 - 3, 1997, pp. 197 - 207.
- ❖ UNIDO – United Nations Industrial Development Organization. **Chrome Management in the Tanyard.** 2000.

**CAPÍTULO VIII:
ANEXOS**

Anexo N° 1: Diversos ángulos del botal en donde se realizaron las pruebas experimentales.



En este anexo se muestran todas las ecuaciones que se emplearon para determinar la cantidad de sal de cromo que se ahorra con la implementación de las medidas de reducción y reciclaje del cromo, así mismo el cálculo de los ahorros económicos de estas alternativas.

I.- ALTERNATIVAS DE REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE CROMO EN LAS AGUAS RESIDUALES.

A continuación se presentan las ecuaciones necesarias para el cálculo de los parámetros relacionados con la reducción del cromo contenido en las aguas residuales.

I.1.- COMPOSICIÓN DE LA SAL DE CROMO

$$\text{Composición Sal de Cromo} = \frac{\% Cr_2O_3 \text{ en la sal} * \% Cr \text{ en } Cr_2O_3}{100\%} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\% Cr \text{ en } Cr_2O_3 = \frac{\text{Peso Atómico } Cr * 2}{\text{Peso Molecular } Cr_2O_3} * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Donde:

Peso Molecular $Cr_2O_3 = 152 \text{ g/mol}$

Peso Atómico $Cr = 52 \text{ gr/átomo}$

$\% Cr_2O_3$ en la Sal = 26 % (Ver anexo N° 7)

Sustituyendo en (2) y luego en (1):

$$\% Cr \text{ en } Cr_2O_3 = \frac{52 \text{ g / átomo} * 2 \text{ átomo / mol}}{152 \text{ g / mol}} * 100 = 68.4\%$$

$$\text{Composición Sal de Cromo} = \frac{26\% * 68.4\%}{100\%} = 17.78\%$$

I.2.- CROMO INICIAL AGREGADO AL PROCESO

Para éste y los cálculos siguientes se tomó en cuenta la prueba N°2, donde se empleó un 5% de sal de cromo con base al peso de la piel fresca.

$$\text{Cromo Inicial} = \text{Sal de Cromo necesaria} * \text{Composición Sal de Cromo} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{Sal de Cromo necesaria} = \text{masa de la piel} * \% \text{de Sal de Cromo} \quad (\text{Eq. 4})$$

Donde:

Masa de la piel = 28 Kg

% de Sal de Cromo necesaria = 5%

Sustituyendo en (4) y luego en (3):

$$\text{Sal de Cromo necesaria} = 28\text{Kg} * 0.05 * 1000\text{g} / \text{Kg} = 1400\text{g}$$

$$\text{Cromo Inicial} = 1400\text{g} * 0.1778 = 249\text{g}$$

I.3.- CROMO RESIDUAL

$$\text{Cromo residual} = \text{Volumen final} * \text{Concentración de cromo en agua residual} \quad (\text{Eq. 5})$$

Donde:

Volumen final del baño de curtido = 6 litros

Concentración del baño residual = 5920 mg/l

$$\text{Cromo residual} = \frac{6\text{l} * 5920\text{mg} / \text{l}}{1000\text{mg} / \text{g}} = 35\text{g}$$

I.4.- CROMO ADSORBIDO

$$\text{Cromo adsorbido} = \text{Cromo Inicial} - \text{Cromo residual} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\text{Cromo adsorbido} = 249\text{g} - 35\text{g} = 214\text{g}$$

I.5.- AHORRO EN SAL DE CROMO

$$\text{Ahorro en insumo} = \frac{\% \text{ sal convencional} - \% \text{ sal seleccionado}}{\% \text{ sal convencional}} * 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

Donde:

% sal convencional = 6 %

% sal seleccionado = 5 %

$$\text{Ahorro en sal de cromo} = \frac{6\% - 5\%}{6\%} * 100 = 16.7\%$$

I.6.- AHORRO ECONÓMICO

En el caso de la alternativa de reducir el contenido de cromo en el efluente residual, disminuyendo la cantidad de cromo añadida al proceso se obtiene un ahorro en sal de cromo; el cual se calcula a continuación:

$$\text{Ahorro Económico} = \frac{\text{Gasto anual insumo} * \text{Ahorro en insumo} * \text{Costo del insumo}}{100\%} \text{ (Eq. 8)}$$

$$\text{Gasto anual insumo} = \frac{\text{Peso piel} * \# \text{pieles} * \# \text{cargas anual} * \% \text{ insumo req.}}{100\%} \text{ (Eq. 9)}$$

Donde:

Peso piel = Peso promedio de una piel: 31 Kg.

pieles = Número de pieles procesadas en una carga: 100 pieles.

cargas anual = Número de cargas procesadas al año = 156 cargas.

% de insumo requerido = Porcentaje de insumo requerido en el proceso, en el caso de la sal de cromo es 6 %.

Costo insumo = Valor del insumo, sal de cromo = 1280 Bs/Kg

Sustituyendo en (9) y luego en (8):

$$\text{Gasto Salcromo anual} = \frac{31 \text{ Kg} * 100 \text{ pieles/carga} * 156 \text{ cargas/año} * 6\%}{100} = 29016 \text{ Kg/año}$$

$$\text{Ahorro Económico} = \frac{29016 \text{ Kg/año} * 16.7\% * 1280 \text{ Bs/Kg}}{100\%} = 6190080 \text{ Bs/año}$$

II.- ALTERNATIVA DE REUSAR EL BAÑO DE CURTIDO

Dado que las pruebas de reciclaje se llevaron a cabo empleando un 5.4% de sal de cromo, los valores empleados para realizar los cálculos de esta sección son los que corresponden a la prueba N° 7 y 8.

II.1.- CROMO CONTENIDO EN EL BAÑO RESIDUAL REUSADO

$$\text{Cromo de reciclaje} = \text{Volumen de agua de reciclaje} * \text{Conc. de Cromo Total} \quad (\text{Eq. 10})$$

Donde:

Volumen de agua de reciclaje = 5 litros

Conc. de cromo total = 4240 mg/l

$$\text{Cromo de reciclaje} = 5 \text{ l} * 4240 \text{ mg/l} * 1 \text{ g/1000 mg} = 21 \text{ g}$$

II.2.- CROMO A ADICIONAR EN EL BAÑO DE RECICLO

$$\text{Cromo a Adicionar} = \text{Cromo Inicial} - \text{Cromo de reciclaje} \quad (\text{Eq. 11})$$

Donde:

Cromo a adicionar = Cantidad de cromo que hace falta para el curtido (g)

Cromo inicial = Cromo que debe contener el baño para llevar a cabo el curtido = 336 g

$$\text{Cromo a Adicionar} = 336 \text{ g} - 21 \text{ g} = 315 \text{ g}$$

II.3.- SAL DE CROMO A ADICIONAR

$$\text{Sal de cromo a adicionar} = \frac{\text{Cromo a Adicionar}}{0.1778} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\text{Sal de cromo a adicionar} = \frac{315 \text{ g}}{0.1778} = 1772 \text{ g}$$

II.4.- CROMO ADSORBIDO

El cromo adsorbido por la piel, cuando se reusa un baño de curtido, se calcula con la ecuación N° 6. El cromo inicial y el cromo residual en el baño reciclado son 336 g y 14 g, respectivamente:

$$\text{Cromo adsorbido} = 336\text{g} - 14\text{g} = 322\text{g}$$

II.5.- AHORRO OBTENIDO EN LA ALTERNATIVA DE RECICLAJE DIRECTO

$$\text{Ahorro en sal de cromo} = \frac{\text{Cromo de reciclaje}}{\text{Cromo inicial}} * 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\text{Ahorro en sal de cromo} = \frac{21\text{ g}}{336\text{ g}} * 100 = 6.2\%$$

El ahorro en cloruro de sodio y agua se calcula mediante la ecuación (7):

$$\text{Ahorro en cloruro de sodio} = \frac{6\% - 2.8\%}{6\%} * 100 = 53\%$$

$$\text{Ahorro en agua} = \frac{151\% - 111\%}{151\%} * 100 = 26\%$$

III.- ALTERNATIVA DE RECUPERAR Y REUSAR EL CROMO CONTENIDO EN LAS AGUAS RESIDUALES.

A continuación se muestran las ecuaciones empleadas para determinar el ahorro en cromo y los beneficios económicos cuando se implementa la alternativa de recuperación/reuso del cromo por precipitación química.

III.1.- SULFATO DE CROMO PRESENTE EN EL AGUA RESIDUAL

$$m_{Cr_2(SO_4)_3}^I = \frac{\text{Cromo residual}}{\% Cr \text{ en } Cr_2(SO_4)_3} * 100\% \quad (\text{Eq. 14})$$

Donde:

$m_{Cr_2(SO_4)_3}^I$ = masa de sulfato de cromo presente en el agua residual antes de la precipitación (g)

cromo residual = cromo trivalente en el agua residual se calcula por la ecuación (5) (g)

% Cr en $Cr_2(SO_4)_3$ = Porcentaje de cromo trivalente contenido en el sulfato de cromo (26,5 %)

$$\text{Cromo residual} = \frac{1l * 4400mg/l}{1000mg/g} = 4,4g$$

$$m_{Cr_2(SO_4)_3}^I = \frac{4,4g}{26,5\%} * 100\% = 16,6g$$

III.2.- MASA DE SULFATO DE CROMO RECUPERADA

Para este cálculo y los siguientes se toman en cuenta los valores correspondientes a la precipitación con óxido de calcio:

$$m_{Cr_2(SO_4)_3}^F = \frac{\text{Concentración licor} * \text{Volumen licor}}{\% Cr \text{ en } Cr_2(SO_4)_3} * \frac{1g}{1000mg} * 100\% \quad (\text{Eq. 15})$$

Donde:

$m_{Cr_2(SO_4)_3}^F$ = masa de sulfato de cromo presente en el licor de cromo recuperado (g)

$$m_{Cr_2(SO_4)_3}^F = \frac{9240mg/l * 0,4l}{26,5} * \frac{1g}{1000mg} * 100\% = 13,95g$$

III.3.- PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{m_{Cr_2(SO_4)_3}^F}{m_{Cr_2(SO_4)_3}^I} * 100\% \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{13,95 \text{ g}}{16,6 \text{ g}} * 100 \% = 84 \%$$

III.4.- AHORRO EN CROMO MEDIANTE LA ALTERNATIVA DE RECUPERACIÓN Y REUSO

$$\text{Ahorro en salcromo} = \text{masa salcromo descargada} * \% \text{ Recuperación} \quad (\text{Eq. 17})$$

Donde:

Masa salcromo descargada = masa de salcromo contenida en el efluente de la etapa de curtido (24,5 Kg/carga) (valor tomado del balance de masa)

$$\text{Ahorro en salcromo} = \frac{24,5 \frac{\text{Kg}}{\text{carga}} * 84\% * 3 \frac{\text{carga}}{\text{sem}} * 52 \frac{\text{sem}}{\text{año}}}{100 \%} = 3214 \frac{\text{Kg}}{\text{año}}$$

III.5.- AHORRO ECONÓMICO EN SAL DE CROMO

$$\text{Ahorro económico salcromo} = \text{Ahorro salcromo} * \text{costo salcromo} \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\text{Ahorro económico salcromo} = 3214 \text{ Kg/año} * 1280 \text{ Bs/Kg} = 4113920 \text{ Bs/año}$$

III.6.- PERÍODO DE RECUPERACIÓN DE LA INVERSIÓN (PRI) (De Garmo, 1998)

$$\sum_{i=1}^{\theta} [\text{ingresos} - \text{egresos}] - \text{inversión inicial} = 0 \quad (\text{Eq. 19})$$

Donde:

θ = tiempo de recuperación de la inversión (años)

ingresos = ahorro obtenido al implementar la alternativa propuesta (Bs/año)

egresos = costos de operación y mantenimiento de la alternativa (Bs/año)

inversión inicial = costos de los equipos necesarios para implementar la alternativa (Bs/año)

Para la alternativa de precipitación del cromo con óxido de calcio se considero un 5% de la inversión inicial como los costos de mantenimiento y los costos de operación corresponden al gasto anual en insumos.

$$\sum_{i=1}^7 [4113920 \text{ Bs/año} - 2407890 \text{ Bs/año}] - 11840000 \text{ Bs/año} = 0$$

$$\text{PRI} = 7 \text{ años}$$

IV.- COSTO DE LA ALTERNATIVA EMPLEADA ACTUALMENTE PARA EL TRATAMIENTO DEL CROMO PRESENTE EN LAS AGUAS RESIDUALES.

Con el fin de determinar el costo anual de la planta de tratamiento, se realizaron una serie de cálculos los cuales se muestran a continuación.

IV.1.- CONSUMO DIARIO DE SOLUCIÓN CON PRODUCTO QUÍMICO

Actualmente en la planta de tratamiento de efluentes de la Tenería “El Puma. C.A”, se precipita el cromo mediante la adición de cal y otros productos que contribuyen a coagular y sedimentar el precipitado. Se emplea cal como agente precipitante, sulfato de aluminio como coagulante y un polielectrolito como floculante. A continuación se muestran los cálculos para el sulfato de aluminio, los cuales se repiten en el caso de los otros productos químicos.

$$Q_{SOL} = \frac{CapB * \%_{Oper.B} * t_{Oper.B}}{100\%} \quad (\text{Eq. 20})$$

Donde:

Q_{SOL} = Caudal necesario de solución de sulfato de aluminio (l/día)

Cap B = Capacidad de la bomba del tanque de sulfato de aluminio (l/h)

$\%_{Oper. B}$ = Porcentaje de operación de la bomba (%)

$t_{Oper. B}$ = Tiempo que dura en operación la bomba (h/día)

$$Q_{SOL} = \frac{200l/h * 2\% * 8h/dia}{100\%} = 32l/dia$$

IV.2.- MASA DE PRODUCTO QUÍMICO

$$m_{P,Q} = Q_{SOL} * C_{SOL} * 3dias / sem * 52sem / año \quad (Eq. 21)$$

Donde:

$m_{P,Q}$ = Masa necesaria de producto químico (sulfato de aluminio) (Kg/año)

C_{SOL} = Concentración de la solución de sulfato de aluminio (Kg/l)

$$m_{P,Q} = 32l / dia * 1,7.10^{-2} Kg / l * 3dia / sem * 52sem / año = 83Kg / año$$

IV.3.- GASTO ANUAL EN PRODUCTO QUÍMICO

$$C.A_{P,Q} = m_{P,Q} * V_{P,Q} \quad (Eq. 22)$$

Donde:

$C.A_{P,Q}$ = Costo anual en producto químico (sulfato de aluminio) (Bs/año)

$V_{P,Q}$ = Valor del producto químico (Bs/Kg)

$$C.A_{P,Q} = 83Kg / año * 333Bs / Kg = 27706Bs / año$$

VI.4.- CONSUMO DE AGUA

$$Q_{AGUA} = Q_{CAL} + Q_{ALUMIO} + Q_{POLIELECTROLITO} \quad (Eq. 23)$$

Donde:

Q_{AGUA} = Caudal de agua consumida para la precipitación del cromo (l/año)

Q_{CAL} = Caudal de agua necesaria para diluir la cal (l/año)

$Q_{ALUMINIO}$ = Caudal de agua necesaria para diluir el sulfato de aluminio (l/año)

$Q_{POLIELECTROLITO}$ = Caudal de agua necesaria para diluir el polielectrolito (l/año)

$$Q_{AGUA} = (1118 + 32 + 64)l / dia * 3dia / sem * 52sem / año = 189446l / año$$

IV.5.- COSTO ANUAL DE OPERACIÓN DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO

$$C.A_{OPER} = \sum C.A_{PQ} \quad (\text{Eq. 24})$$

Donde:

$C.A_{OPER}$ = Costo anual de operación para precipitar el cromo en la planta de tratamiento (Bs/año)

$$C.A_{OPER} = 27706Bs/año + 46274Bs/año + 561600Bs/año + 189446Bs/año = 825026Bs/año$$

Anexo N° 3: Precios de los productos químicos.

Producto	Bs/Kg
Sandonzina NI	2.400
Sulfuro de Sodio	995
Cal Hidratada	120
Sulfato de Amonio	160
Hostapal	-----
Bacosol	2.880
Sal Molida	110
Ácido Sulfúrico	550
Ácido Fórmico	440
Sulfato de Cromo B-33	1.280
Formiato de Sodio	1.100
Sulfato de Cromo AB	1.280
Preventol	29.000
Bicarbonato de Sodio	1.250
Sulfato de Hierro	200
Sulfato de Aluminio	333
Polímero del Fisicoquímico L720	13.896
Polímero del Biológico	13.896
Hipoclorito de Sodio	-----
Polímero del Filtro Prensa	13.896
Policloruro de Aluminio C492	-----
Ácido Fosfórico	-----

Fuente: Tenería "El Puma" C.A., septiembre 2003

Anexo N° 4: Datos experimentales de las pruebas de reducción.

	PRUEBA			
	1	2	3	4
Peso de la Piel Fresca (Kg)	32	32	34	28
Peso de la Piel Curtida (Kg)	40	39	---	35
Volumen de Agua (l)	15	17,8	11	14,5
Cantidad de Sal (Kg)	1,920	1,920	2,000	1,680
Densidad del Baño de Piquelado (Be)	6,5	7	7	7
Cantidad de Ácido Sulfúrico (%)	2,0	2,0	1,7	2,0
PH del Baño de Piquelado	1,91	2,03	2,82	1,83
pH de la Piel	3	3	5	3
Cantidad de Cromo (%)	6	6	---	5
Tiempo de Curtido (h)	8	8	---	6
Prueba de Ebullición	Sí pasó	Sí pasó	---	Sí pasó
Volumen de Agua Residual (l)	7,7	15	---	6
Densidad del Agua Residual (°Be)	7,8	8	---	8,1
Volumen de Agua de Lavado (l)	30	30	---	30
Volumen de Agua Residual de Lavado (l)	30	30	---	30

Anexo N° 5: Datos experimentales de las pruebas de reuso directo del baño de curtido.

	Reciclaje Directo		Reciclaje por Separado	
	0	1	0	1
Peso de la Piel Fresca (Kg)	28	30	28	35
Peso de la Piel Curtida (Kg)	35	----	35	41
Volumen de Agua Fresca (l)	15	6	14,2	7,4
Agua de Curtido a Reciclar (l)	----	6	----	----
Agua de Píquel a Reciclar (l)	---	----	----	6,5
Volumen Agua Residual de Píquelado (l)	----	----	----	15
Cantidad de Sal (Kg)	1,680	0,700	1,680	0,986
Densidad del Baño de Píquelado (Be)	6,3	6,2	7	6,3
Cantidad de Ácido Sulfúrico (%)	2,0	2,0	2,0	2,0
pH del Baño de Píquelado	2,9	8,31	3,10	1,98
pH de la Piel	4	----	3	3
Agua Fresca a adicionar en el Curtido (l)	----	----	----	2
Agua de Curtido a Reciclar (l)	----	----	----	7
Cromo en Agua Residual de Reciclo (Kg)	----	0,056	----	0,088
Cromo Fresco a adicionar (Kg)	1,512	----	1,512	1,802
Tiempo de Curtido (h)	6	----	6	6
Prueba de Ebullición	Sí pasó	----	Sí pasó	Sí pasó

Anexo N° 5: Datos experimentales de las pruebas de reuso directo del baño de curtido. Continuación.

	Reciclaje Directo		Reciclaje por Separado	
	0	1	0	1
Volumen de Agua Residual (l)	7,7	----	5	5,7
Densidad del Agua Residual (°Be)	7,8	----	8,5	8,7
Concentración de Cr⁺³ en el Agua Residual (mg/l)	1.320	-----	4.240	2.520
Volumen de Agua de Lavado (l)	30	-----	30	30
Volumen de Agua Residual de Lavado (l)	30	-----	30	30



Caracas, 02 de Febrero de 2004

Señores:
TENERIA EL PUMA, C.A.
Presente.

Aten: Ing. Jenny Orfao
Correo: jennyorfao@hotmail.com

Ref.: COTIZACION

Con un cordial saludo le hacemos extensiva nuestra oferta, para la adquisición del siguiente material;

PRODUCTO:	OXIDO DE MAGNESIO WT	HIDROXIDO DE SODIO EN ESCAMAS	ÓXIDO DE CALCIO
CANTIDADES:	50 Kilos	25 Kilos	25 Kilos
PRESENTACION:	Sacos de 50 Kilos	Sacos de 25 Kilos	Sacos de 25 Kilos
DISPONIBILIDAD:	Inmediata	Inmediata	Inmediata
COSTO FOB VALENCIA:	Bs. 1.800 X Kilos	Bs. 1.400 X Kilos	Bs. 120 X Kilos

- **DIRECCION DE ENTREGA:** URB. INDUSTRIAL EL RECREO, 1 ERA AV. CON CALLE "D", PARCELA I-187, GALPON N° 87-261
- **CONDICIÓN DE PAGO:** Contado
- **VALIDEZ DE LA OFERTA:** 3 días

Esta cotización es emitida en bolívares. La orden de compra deberá ser admitida bajo los mismos términos. Estos precios no incluyen I.V.A.
Esperando que nuestra oferta sea de su interés, le saludamos

Atentamente,
Yesibit Pérez
Atención al Cliente
Telf: 0212-209.37.02
Fax: 0212- 209.37.04
E-Mail: yperez@proquim.com

Para los retiros de sus pedidos, es **OBLIGATORIO** la entrega de la Orden de Compra Original y la autorización de retiro, con los datos de transporte, transportista y producto a retirar. "Sin estos requisitos **NO** se hará entrega del pedido"

La presente oferta de suministro está sujeta a aprobación posterior y no implica obligación de venta por parte de **PROQUIM, C.A.** En todo caso, el suministro de los productos químicos mencionados, se encuentran regulada por la Ley, autoridades competentes y la normativa interna de la empresa.

Anexo N° 7: Hoja de especificación de la sal de cromo



Salcromo 26

DESCRIPCIÓN:

Sulfato básico de cromo dotado de elevado poder curtidor; en polvo de color verde, fácilmente soluble en agua fría, solubilísimo en agua caliente.

CAMPO DE EMPLEO:

El Salcromo 26 sirve para la curtiduría al cromo de pieles de cualquier tipo. Por la particular sagacidad usada en su preparación ello responde en pleno a los requisitos solicitados para un buen curtido, es decir: uniformidad de composición y de acción y, por ello, uniformidad del color impartido a la piel. Además, el Salcromo 26 se distingue de otros tipos de sales de cromo por la propiedad de impartir al cuero una coloración más clara, permitiendo así de obtener todos los matices del color pedido, cuando se liña el cuero con colores claros o facilitando la fabricación de cueros blancos, en combinación con los blanqueos que existen en el comercio. En fin el Salcromo 26 asegura una buena plenitud y un flor particularmente fino.

MODALIDAD DEL USO:

El Salcromo 26 da al curtidor la posibilidad de hacer un curtido mascarado. Para obtener este efecto el Salcromo 26 debe ser añadido directamente en polvo a las pieles picladas sea en el baño de pickel sea en baño nuevo. En tal modo se empieza el curtido con un licor que tiene todas las propiedades de un licor mascarado, en modo clásico. La difusión del curtido en la piel se tendrá muy rápidamente y la concentración del cromo en el licor disminuirá más rápidamente que en un curtido normal con Salcromo 26 diluido anteriormente; durante la basificación el contenido en cromo del licor disminuirá más regularmente que en curtido normal. Todo ello contribuirá a producir un cuero a flor muy liso y uniforme, bien extendido con un color todavía más uniforme. Naturalmente, el Salcromo 26 puede ser también preparada en solución madre, antes del curtido, por medio de la disolución del polvo en agua, mejor si es caliente (3 partes de agua y 1 parte de Salcromo 26). Para obtener los mejores resultados en la fase del curtido se aconseja de utilizar un tanto por ciento de Oxido de cromo (Cr_2O_3) variando del 1,5 al 3% peso piel sin curtir.

En la tabla reproducida a continuación están especificadas las cantidades de Salcromo 26 correspondientes a las diversas cantidades de Oxido de cromo.

Oxido de cromo % peso piel sin curtir	Salcromo % peso piel sin curtir
1,5 % Oxido de cromo	5,9 - 5,8 % Salcromo
2,0 % " " " "	7,8 - 7,7 % " "
2,5 % " " " "	10,0 - 9,9 % " "
3,0 % " " " "	12,0 - 11,5 % " "

CONSERVACION:

El Salcromo 26 debe ser conservado en lugar seco y lejos de fuentes de calor.

CAUTELA:

El producto es tóxico por ingestión.

CONFECCION:

Dobles de papel multistrato con sobre-embalaje en plástico o en tejido de rafia polipropilénica (yuta sintética), de 50 Kgs netos.

ESPECIFICACION:

Título como Cr_2O_3	26 %
Contenido de Na_2SO_4	20 % ca.
Basicidad en porcentaje Schorlemmer	36 %
Basicidad según Frelberg	4,30
Peso específico aparente	1,0 ca.

NOTA: Los datos son indicativos y representan la media de los resultados de nuestros análisis. La Sociedad no asume responsabilidad por eventualidades no correspondientes con cuanto se indica en la presente esquadra.



Luigi Stoppani SpA
Corso Magenta 85
20123 Milano
Tel. 4686751-2-3 Telex 39177 PANISTOP