

Reducción de emisiones de la etapa de pelambre en el proceso de curtido de pieles

Katherine Guzmán Ordóñez y Marcos Luján Pérez

Departamento de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad Católica Boliviana San Pablo, calle M. Marquez s/n esq. Parque J. Trigo, Tupuraya, Cochabamba

lujan@ucbcba.edu.bo

Resumen

Uno de los mayores problemas ambientales que provocan las curtiembres es la contaminación causada por la emisión de sulfuros (S^2) y materia orgánica en la etapa de pelambre. Las descargas presentan concentraciones iguales o mayores a $1.600 \text{ mg } S^2 \text{ L}^{-1}$ y 25.000 mg L^{-1} de DQO; muy por encima de lo que establece la legislación ambiental boliviana como máximo de $2 \text{ mg } S^2 \text{ L}^{-1} \text{ día}^{-1}$ y 250 mgDQO L^{-1} , respectivamente, para descargas industriales. Estas emisiones contaminan cuerpos de agua superficiales y aguas subterráneas, además de generar molestias en la población por los malos olores que generan. Los tratamientos que aplican las curtiembres en nuestra ciudad son insuficientes para cumplir con la legislación y reducir el impacto ambiental a niveles aceptables.

En el presente trabajo se estudiaron opciones para la reducción de las emisiones contaminantes de la etapa de pelambre. Se aplicó una combinación de recirculación del licor de pelambre y posterior tratamiento del licor por aeración, antes de desecharlo. Se demostró que es posible reutilizar el licor hasta 7 veces, si se aplica una regeneración del licor que consiste en reponer los reactivos consumidos y precipitar la materia orgánica que se acumula en el licor. Eventualmente sería posible reutilizar más veces este licor, reacondicionando la concentración de los reactivos necesarios. Para desechar el licor, se aplicó un tratamiento por aeración que permite oxidar los sulfuros en sulfatos de manera a reducir la concentración de los mismos hasta límites permitidos en la legislación. Esta propuesta fue aplicada a nivel piloto en una curtiembre del medio y permitió reducir en más del 99% la emisión de sulfuros, en un 92% la emisión de carga orgánica y en un 85% el uso de agua, en la etapa de pelambre. Desde el punto de vista económico, la reducción en el uso de reactivos y agua permite un ahorro de 5.653 US\$ al año.

1 Antecedentes generales y contextualización

La industrialización del cuero es una práctica milenaria, sin embargo, al igual que todas las actividades productivas, genera contaminación ambiental debido

principalmente al uso de insumos químicos utilizados en los procesos. Los residuos que se generan en la producción de cuero son: carnazas, tiras de cuero, aserrín de cuero y residuos líquidos con elevadas concentraciones de: sulfuros (S^2), cromo trivalente (Cr^{3+}), Sólidos Suspendedos Totales (SST) y elevada Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La principal consecuencia de la eliminación de los desechos al ambiente sin previo tratamiento es el deterioro y contaminación de aguas, suelos y aire. A pesar de los problemas de contaminación que acarrea la producción de cueros, la producción de cuero no deja de crecer en nuestro país, por la importancia económica del este sector. El valor bruto de la producción anual de cuero es aproximadamente 23 millones \$US/año. El valor agregado, considerando la piel como materia prima hasta el cuero acabado, oscila entre 5 y 6 millones de \$US/año, monto que representa del 0,4 – 0,5% del Producto Interno Bruto (PIB) industrial tomando en cuenta sólo el sector industrial, y del 0,06 – 0,08% del PIB nacional, [3]. Bolivia procesa distintos tipos de pieles, como vacunos, ovinos, camélidos, caprinos y en algunos casos lagartos y otros reptiles. Las exportaciones de cuero aportan a la economía boliviana 8 - 11 millones de \$US/año. Según la Encuesta Manufacturera realizada por el INE el 2001, alrededor del 50% de la producción de las curtiembres, se destina al mercado externo [3].

En Bolivia se procesan 800.000 pieles/año [3] de ganado vacuno, el mayor volumen de producción de cuero se realiza de los departamentos de Santa Cruz y Cochabamba. Este último cuenta con 12 curtiembres registradas como curtidurías y talleres de acabado en la Cámara Nacional de Industria. Muchas curtiembres que no cuentan con registro, las mismas que, al no tener ningún control, son potenciales contaminadores ambientales. La gran mayoría de las curtiembres en Bolivia emite residuos líquidos contaminantes que no cumplen con el reglamento de la Ley del Medio Ambiente N° 1333 ni con el Reglamento Ambiental para el Sector Industrial (RASIM) [7].

Según datos de la Asociación Departamental de Industriales del Cuero (ADIC) en Cochabamba se procesa el 25% de las pieles de ganado vacuno de Bolivia [3]. Sin embargo, según datos del CEPLAG-UMSS, se estima que en Cochabamba existen más de 2.000 curtiembres industriales y artesanales familiares y personales [3]. Esto significa que existen focos de contaminación dispersos que son difícilmente controlables por su situación clandestina.

En el proceso de curtido, la etapa que genera mayor carga contaminante, malos olores y más agua utiliza es el pelambre. Esta operación tiene como meta depilar la piel, eliminando completamente el material de queratina (pelo, raíces de pelo y epidermis) [1]. Luego, se procede al encalado de la piel para hincharla de manera homogénea y prepararla para el curtido. Paralelamente se remueve albúminas, muco-polisacáridos y grasas [2]. Por la naturaleza de estos procesos se genera una fuerte carga contaminante por materia orgánica, sulfuros y cal. Luego de la etapa inicial del apelambrado, se procede a un lavado y acondicionamiento de las pieles que incrementa el consumo de agua.

La concentración de carga orgánica y de sulfuros en los efluentes de este proceso superan con creces los límites establecidos para la emisión de residuos líquidos. Para desechar estos efluentes, es absolutamente necesario realizar un tratamiento de los mismos. Algunas curtiembres utilizan un sistema de tratamiento por aeración para oxidar los sulfuros en sulfatos. Lamentablemente, la gran mayoría de estos sistemas no funciona adecuadamente y el tratamiento que se realiza es muy poco eficaz; no se realiza ningún tratamiento específico para reducir la carga orgánica de estos efluentes, más que una decantación primaria. Los lodos de la decantación primaria son deshidratados parcialmente a la intemperie y luego enviados al relleno sanitario del municipio.

Los residuos líquidos de las curtiembres en la ciudad de Cochabamba se vierten generalmente al sistema de alcantarillado. Sin embargo, muchas curtiembres también emiten estos residuos líquidos directamente a cursos de agua como el río Rocha, sobre todo en horas de la noche, cuando no existe control de parte de las autoridades y cuando las molestias a la población son menores. Esta práctica ha generado permanentes quejas de parte de la población y existe una fuerte presión social para que las curtiembres sean expulsadas del radio urbano de la ciudad de Cochabamba.

La mayor emisión contaminante que la etapa de pelambre genera son sulfuros y materia orgánica. Por lo tanto, es necesario desarrollar métodos y técnicas más eficaces para reducir la emisión de estos contaminantes en esta etapa. Por ello, el objetivo de este trabajo es desarrollar un método práctico, aplicable a la realidad de las curtiembres de nuestro entorno, para reducir las emisiones contaminantes de la etapa de pelambre.

En el presente estudio se contó con la colaboración de la Curtiembre CURMA. Esta empresa procesa unas 750 pieles por semana, equivalente a unos 36.000 pies²/semana. En esta empresa se desarrollaron todos los ensayos y análisis que se describen en el presente trabajo.

2 La etapa de pelambre

La etapa del pelambre, en el proceso de curtido, consiste en someter a las pieles a un tratamiento con una solución de sulfuros en medio alcalino, con el objetivo de separar el pelo de la piel (en realidad, pelo, raíces de pelo y epidermis). En este proceso se utilizan como reactivos, sulfuro de sodio (Na_2S), sulfuro ácido de sodio (NaHS), y bases como cal o hidróxido de sodio y aminas, para mantener un $\text{pH} > 11$ y otros reactivos, como enzimas, que facilitan el proceso.

Los sulfuros cumplen el rol de facilitar el desprendimiento del pelo y la epidermis. Por otro lado, el álcali cumple varias funciones como reforzar la acción de los sulfuros en la extracción del pelo, disuelve proteínas, saponifica parcialmente las grasas, afloja la estructura fibrosa de la piel, produce degradación hidrolítica del colágeno y por último facilita el hinchamiento de piel [1]. “El hinchamiento homogéneo de la piel es fundamental para asegurar que el curtido se lleve a cabo bajo condiciones óptimas” [3], es importante para lograr la homogénea y alta fijación del cromo en la piel [3].

En las aguas residuales de este proceso, el sulfuro (S^{2-}) se convierte en uno de los contaminantes más importantes, tanto para el agua como para el aire, debido a que se desprende en forma de sulfuro de hidrógeno (H_2S) a $pH < 10$ [1]. En cantidad suficiente es capaz de causar serias afecciones a la salud e incluso la muerte. Es importante destacar que en medio alcalino, $pH > 10$, el sulfuro en solución no libera sulfuro de hidrógeno [7]. A pesar de los intentos de sustituir sulfuros por tioles, mercaptanos y otros compuestos que presentan propiedades similares, no se ha encontrado otro compuesto con la misma eficacia para el proceso [3].

Tabla 1: Insumos y reactivos para el proceso de pelambre (% sobre el peso de la piel que ingresa a la operación)

Insumo	Valores en curtiembres de Bolivia ⁽¹⁾	Valores en curtiembres según bibliografía ⁽²⁾
Agua para pelambre, %	100 - 300 (no incluye lavados)	150 - 3.000 (incluye lavado)
Agua para lavado del pelambre, %	0,0 - 800	n. d.
Sulfuros de Sodio (Na_2S), %	1,0 - 2,5	1,0 - 5,0
Sulfuro ácido de Sodio ($NaHS$), %	1,0	1,0
Sulfuros Totales S^{2-} , kg/t piel	2,5 - 10	3,0 - 12,0
Cal apagada, %	1,7 - 5,0 ⁽³⁾	3,0 - 6,0
Enzimas, %	0,08 - 0,20	0,5 - 1,0
Aminas, %	0,2 - 0,6	0,2 - 1,0

n. d. = no disponible

(1) CPTS [3]

(2) *Best Available Techniques on the tanning of Hides and Skins/ European Commission* (2001)

(3) Alguna curtiembre dada la mala calidad de la cal apagada utiliza 7,6% en peso por piel
Fuente: [3]

El pelambre es un proceso dependiente de la temperatura. A mayor temperatura el depilado es más drástico. Pero, si la temperatura excede los $30^\circ C$ la piel puede sufrir daños en la parte de la flor [3], hecho que disminuye el valor agregado del cuero o puede inutilizarlo para el proceso siguiente.

Para concluir el proceso de pelambre, se debe remover el contenido de sulfuro de las pieles. Esta remoción se realiza mediante el lavado de las pieles depiladas con agua fresca. También, puede removerse el sulfuro agregando lechada de cal al 1%, de esta manera se obtiene un precipitado de sulfuro de calcio (CaS). Este proceso se realiza tanto a fulón abierto como cerrado. El consumo de agua aumenta sensiblemente cuando se realiza el lavado a fulón abierto [3].

3 Generación de residuos en la etapa de pelambre

El pelo, epidermis y suciedad que se desprenden en la etapa de pelambre por la adición de sulfuros, favorece el aumento de SST, DBO, DQO, S²⁻, pelo conservado y lodo generado por la destrucción de pelo, queratina y otras proteínas hidrolizadas. Estas sustancias terminan siendo disueltas o suspendidas en el agua del proceso. Por ello, los residuos líquidos de esta etapa contienen una fuerte carga de contaminación orgánica y de las sustancias químicas utilizadas en el proceso. En la tabla 2 se detallan los niveles de algunos indicadores de contaminación de los residuos líquidos que se obtuvieron en la empresa CURMA y los valores límite establecidos en el RASIM

Tabla 2: Concentraciones de contaminantes en los residuos líquidos de la etapa de pelambre.

Parámetro	Valor cotidiano CURMA	Valores permisibles según RASIM
DQO, mg/L	25.000	250
Sólidos Totales, mg/L	31.236	500 ⁽¹⁾
Sulfuros, mg/L	1.600	2
pH	11 - 13	6 - 9

⁽¹⁾ Valor promedio mensual

Como consecuencia de las reacciones químicas en el baño de pelambre, se disuelven cantidades considerables de proteínas, entre ellas las albúminas y globulinas que quedan en la piel después del remojo y las resultantes de la degradación parcial del colágeno. Sin embargo, la mayor parte de las proteínas que se encuentran en el baño de pelambre proceden de la degradación hidrolítica de las proteínas protoplasmáticas de la capa de Malpighi. La degradación del colágeno es muy pequeña, sobre todo si se trabaja a temperaturas inferiores a los 20° C [1]. Dichas proteínas, al disolverse, aumentan la DQO, los ST y la concentración de sulfuros de las aguas residuales del pelambre.

En consecuencia se genera un efluente final de licor de pelambre con alta carga contaminante compuesta por materia orgánica, sulfuros y, como adición del proceso de remojo, trazas de tensoactivos, bactericidas y cloruros. Estas aguas no pueden ser descargadas directamente al sistema de alcantarillado por su alta carga contaminante. Por esta razón es importante buscar alternativas para disminuir la carga contaminante de estas aguas.

En cuanto a los residuos sólidos que se generan en la etapa de pelambre, se tiene esencialmente: pelo, proviene de la depilación química, que en algunos casos es removido del agua mediante la filtración durante proceso, antes de su destrucción por la acción de los reactivos químicos. El pelo así recuperado puede ser utilizado para algunos productos como cepillos o como aditivo proteico en algunos alimentos balanceados. Cuando el proceso se desarrolla sin recuperación del pelo, éste permanece en el baño de pelambre y se disuelve parcialmente, esto hace que las concentraciones de ST y DQO aumenten en los residuos líquidos. El peso del pelo en la piel representa alrededor de un

3% del peso total. Por otra parte, se generan lodos del proceso de pelambre que están compuestos en general por el exceso de cal, partículas sedimentables provenientes de la materia orgánica coagulada o pelo. Como dato general se encontró que el volumen de lodos representa aproximadamente el 10% del volumen total de las aguas utilizadas.

La principal emisión a la atmósfera es el sulfuro de hidrógeno que se forma cuando el baño de pelambre tiene un $\text{pH} < 10$ y en el caso del pelambre amínico se desprende amoníaco. Ambos causan molestias a los obreros por su mal olor. En concentraciones elevadas causan graves lesiones a las vías respiratorias e incluso la muerte.

El amoníaco que se encuentra en los baños de apelmbrado proviene principalmente de los grupos carboxílicos amidados de los ácidos aspargínico y glutamínico (ramificaciones laterales de la cadena del colágeno), que en medio alcalino se hidrolizan fácilmente y liberan amoníaco. En esta hidrólisis los grupos aminoácidos se transforman en grupos carboxílicos [1].

4 Métodos para la reducción de carga contaminante en la etapa de pelambre

La reducción de la carga contaminante se basa específicamente en disminuir las emisiones contaminantes en los tres aspectos identificados como los más afectados. Agua, aire y suelos (residuos sólidos), para ello se presentaran a continuación alternativas de reducción de concentraciones de DQO, ST y sulfuros en el agua, control de emisiones de H_2S y NH_3 , en cuanto a los residuos sólidos se estudiará la forma más adecuada para la disposición.

4.1 Reducción de la carga contaminante en los residuos líquidos

4.1.1 Recirculación de licores

El principio de la recirculación de los licores consiste en reutilizar las aguas utilizadas en el mismo proceso. Antes de reutilizar los licores, éstos deben ser reacondicionados añadiendo los reactivos que se hayan consumido en el proceso. Con esta práctica se logra disminuir la carga contaminante del agua, se probó que reduce la cantidad de efluentes diarios, insumos químicos y costos de tratamiento [5]. Sin embargo, la reutilización de los licores en un mismo proceso no se puede hacer de manera indefinida pues el licor se va cargando en contaminantes que disminuyen la eficacia de los reactivos y la calidad del producto. Por ello, siempre es necesario desechar el licor luego de un cierto número de recirculaciones.

Existe la posibilidad de aumentar en número de recirculaciones de los licores utilizando técnicas de regeneración y conservación de los mismos. Esta regeneración implica generalmente algún tipo de tratamiento. En algunos casos, esto permite una reutilización indefinida de los licores, pero a costa de generar algunos otros contaminantes en el proceso de regeneración.

En el caso del proceso de pelambre, para reutilizar los licores es necesario aumentar los reactivos que se consumen en el proceso, generalmente sulfuros y cal. La reutilización indefinida de los licores se ve impedida por el aumento de la carga orgánica en el licor. Para prolongar el número de reusos del licor, algunas curtiembres aplican el sistema de filtración del pelo en continuo [6], esto reduce la carga orgánica y los sólidos suspendidos en el licor. De esta manera se logra recircular hasta 5 veces el licor del pelambre [11].

La recirculación de los licores es una técnica muy eficaz para reducir las emisiones contaminantes de la etapa de pelambre, puede aplicarse también a otras etapas del proceso, como el curtido con sales de cromo. Por otra parte, reduce también el consumo de agua. Por ello, es recomendable utilizar la recirculación de licores en todas las etapas en que sea posible hacerlo.

4.1.2 Filtración del pelo durante el proceso

Esta técnica consiste en extraer el baño del pelambre después de unas 2 horas de haber iniciado el proceso de pelambre y someter el licor a una filtración para separar el pelo que se separa del cuero [3]. La filtración se mantiene mientras se recupera pelo del licor. De esta manera, el pelo extraído, no permanece en el baño del pelambre y no tiene tiempo para degradarse y disolverse. Esto reduce significativamente la carga orgánica en el licor de pelambre y permite recuperar el pelo en buen estado para ser reutilizado en la fabricación de otros productos. Con esta técnica se disminuye la DQO del baño de pelambre de 40 a 50%, los sólidos suspendidos disminuyen 50% y se logra una importante reducción de la concentración de sulfuros [10]. De esta manera se puede también facilitar la recirculación de los licores de pelambre y aumentar el número de veces que se puede reutilizar el licor.

4.1.3 Tratamiento de los licores

El tratamiento de los licores de la etapa de pelambre se concentra en reducir la carga orgánica y la concentración de sulfuros. También es necesario corregir el pH ya que es necesario bajarlo a valores que estén dentro de los límites, sin embargo la corrección del pH no se puede hacer antes de eliminar los sulfuros pues éstos pueden ser liberados a la atmósfera en forma de H_2S en caso de que el pH baje a valores menores a 10.

La carga orgánica puede reducirse significativamente con un simple tratamiento de precipitación. Para ello se añaden coagulantes y floculantes que aceleran en proceso de precipitación de material suspendido y facilitan la coagulación de la materia orgánica. Los lodos producidos en este proceso de precipitación tienen que ser deshidratados y dispuestos en un relleno sanitario. Los residuos líquidos de este proceso contienen todavía fuertes concentraciones de sulfuros y materia orgánica que tienen que ser removidos en una etapa posterior de tratamiento.

Los sulfuros presentes en el licor y la materia orgánica pueden ser tratados con sistemas de aeración. Estos sistemas inyectan aire al licor del curtido, el oxígeno el aire,

en presencia de un catalizador, oxida los sulfuros en sulfatos. De esta manera también se puede favorecer la biodegradación de la materia orgánica [3]. Este tratamiento es muy eficaz pero implica la implementación de instalaciones especialmente concebidas y costos en mano de obra, energía y otros insumos para el tratamiento.

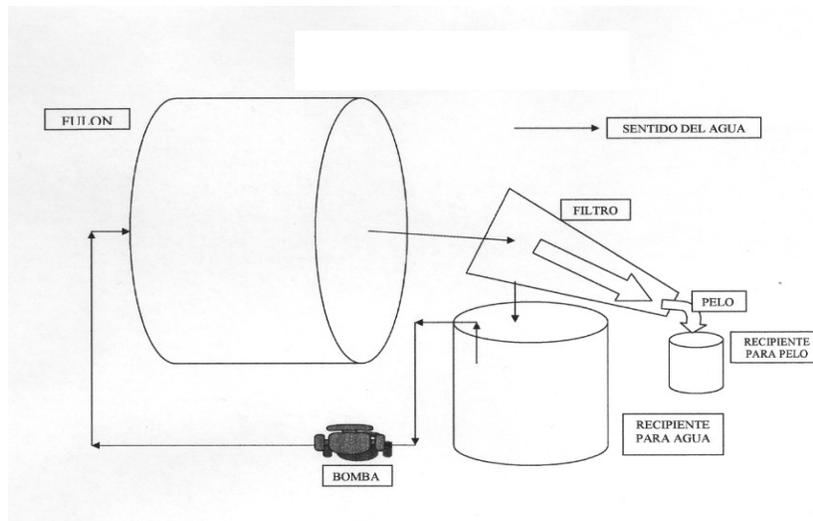


Figura 1: Esquema del sistema de filtración en continuo del pelo durante la etapa de pelambre

Los sistemas de aeración tienen diferentes diseños en función de la aplicación. Los parámetros más importantes a considerar en la selección de estos sistemas son: el rendimiento de la oxigenación (RO), que es la fracción de oxígeno inyectado que es efectivamente transferido al líquido; y el aporte específico bruto (ASB), que mide la cantidad de oxígeno que se transfiere por unidad de energía consumida en el sistema

Tabla 3: Características de diferentes sistemas de aireación. Fuente [10]

Equipos	Profundidad de tanque [m]	ASB [kgO ₂ /kWh]	RO [%]
Turbinas de fondo con inyección de aire	---	1	---
Cañas, orificios y Spargers	4	0,7 – 1,6	5,0 – 9,0
Eyectores atmosféricos	5 - 8	2,3 – 2,7	---
Bombas de aeración en depresión	3	0,8	---
Aereadores de superficie lentos	---	1,47	---
Difusores estáticos	4	1,3 – 1,7	7,0 – 9,5
	6	1,8 – 2,-	13,0 – 18,0
	8	2,2 – 2,5	20,0 – 23,0
Difusores porosos	6	3,0 – 4,0	22,5 – 30,0
	8	3,3 – 4,4	30,0 – 40,0

En la Tabla 3 se detallan algunos de los equipos que presentan ASB y RO elevados. En general, estos equipos pueden presentar fallas o deterioros prematuros en aguas con elevada concentración de SO_4^{2-} , ST y alcalinidad. Dentro de estos sistemas se identificó que los equipos más robustos, resistentes a RIL con elevada carga contaminante son las cañas, orificios y “spargers” [10].

Las cañas son tubos verticales que distribuyen el aire por la parte inferior. Los orificios son tubos horizontales perforados, existen varios dispositivos que distribuyen el aire por orificios, clapetas, ranuras, etc., estos se denominan spargers y se clasifican en sistemas de: lámina vibrante, de claveta y de fondo en dientes de sierra [10]. Estos sistemas presentan rendimientos similares cuando se instalan a profundidades mayores a 4 m; cuanto mayor es la profundidad, mayor es el rendimiento de estos sistemas. Una evaluación de los diferentes sistemas de aeración mostró que estos sistemas son los más convenientes para el tratamiento de los licores de pelambre por su bajo costo, posibilidad de variar el caudal y poca tendencia al atascamiento; sin embargo, estos sistemas pueden tener un menor ASB en sistemas pequeños en los que la profundidad del tanque de tratamiento es menor a 2 m.

4.2 Regulaciones sobre el vertido de los residuos líquidos

Los reglamentos que norman las actividades económicas en materia de medio ambiente en Bolivia son la Ley N° 1333 su reglamentación y el Reglamento Ambiental para el Sector Industrial Manufacturero (RASIM) [7],[9]. Dicha legislación fue elaborada para la prevención y mitigación de efectos negativos que las actividades, obras o proyectos puedan causar sobre el medio ambiente.

Se utilizará dicha reglamentación para comparar las concentraciones de contaminantes presentes en los desechos líquidos y sólidos específicamente en lo que se refiere a los residuos de la etapa de pelambre. En ambas reglamentaciones se establecen parámetros de concentraciones de contaminantes para las descargas de aguas residuales.

Según el anexo 13-B del RASIM [9] la unidad industrial productora de cuero debe realizar automonitoreo continuo varios parámetros de calidad, éstos se detallan en la Tabla 4 con los límites permitidos por la reglamentación. En principio los residuos líquidos vertidos no deberían sobrepasar estos límites. Dadas las características de los licores de pelambre éstos sobrepasan varios de los límites establecidos en esta reglamentación, por lo que su tratamiento es indispensable antes del vertido.

En conclusión, luego de revisada la bibliografía, para la reducción de las emisiones contaminantes del proceso de pelambre, se planteó como hipótesis de trabajo, una combinación de las opciones para la reducción de estas emisiones. La combinación planteada consiste en: a) recircular los licores de pelambre las veces que sea posible, previo re-acondicionamiento del licor con los reactivos pertinentes; b) aplicar algún tratamiento de “regeneración” de los licores para prolongar el número de recirculaciones, una opción es realizar una precipitación de sólidos suspendidos; c) cuando ya no sea posible recircular los licores, tratar los licores mediante una

precipitación y luego oxidación de sulfuros por aeración y, finalmente, d) corregir el pH mezclando los licores de pelambre tratados con los residuos de la etapa de curtido que son ácidas. De esta manera se espera reducir la carga contaminante de la etapa de pelambre de manera significativa y cumplir con los límites de concentración de contaminantes que establece la reglamentación pertinente.

Tabla 4: Límites permisibles para descargas líquidas de curtiembres

Norma - Parámetros	Diaria	Mensual
Potencial de hidrógeno – pH	6 - 9	6 - 9
Sólidos Disueltos Totales, mg/L	-	500,0
Sólidos Suspendidos Totales – SST, mg/L	60,0	-
Demanda Bioquímica de Oxígeno – DBO ₅ , mg/L	80,0	-
Demanda Química de Oxígeno – DQO, mg/L	250,0	-
Cromo trivalente (Cr ³⁺), mg/L	1,0	0,50
Cromo hexavalente (Cr ⁶⁺), mg/L	0,1	0,05
Amonio como Nitrógeno, mg/L	4,0	2,00
Nitratos como Nitrógeno, mg/L	2,0	1,00
Sulfuros, mg/L	2,0	1,00

Diaria: hace referencia a la toma de muestra por un periodo de 24 h en un día para realizar la medición del parámetro en la descarga líquida.

Mensual: es el promedio mensual para 30 días de medición diaria

Fuente: RASIM

5 Metodología

En una etapa inicial se realizó un diagnóstico de los niveles de contaminación de los residuos líquidos de la etapa de pelambre, mediante análisis de laboratorio de los parámetros más importantes. También se determinó la cantidad de residuos líquidos generados en esta etapa del proceso. La planta en que se trabajó utiliza un sistema de aeración para la oxidación de sulfuros, se aprovechó este sistema para hacer un diagnóstico de la eficacia de este proceso en las condiciones en las que lo opera la empresa.

El proceso de tratamiento de los licores de curtido se ensayó inicialmente en laboratorio en muestras de 1 a 2 L. Sobre estas muestras se determinaron las mejores combinaciones de floculantes y coagulantes para el tratamiento por precipitación. Luego de la precipitación se midieron parámetros como sulfuros, DQO y pH para determinar los efectos de la precipitación.

Luego de desarrollar el proceso de tratamiento en laboratorio se ensayó todo el proceso de reducción de emisiones contaminantes a escala piloto en un fulón de 200 kg de capacidad. Estos ensayos se realizaron en la propia empresa, con los reactivos y las condiciones de trabajo que utilizan regularmente.

5.1.1 Análisis de contaminantes

Los métodos de análisis utilizados para la mediciones de parámetros de contaminación fueron los siguientes:

Determinación de sulfuros

El método seleccionado para la determinación de sulfuros fue el Yodométrico por su sencillez y fácil aplicabilidad en la empresa. Así se obtuvieron los datos para realizar el trabajo y la posterior investigación para la aplicación del tratamiento final de las aguas residuales de pelambre.

Determinación de DQO

Para la determinación de la DQO, se utilizó la técnica micrométrica por oxidación con dicromato de potasio en medio ácido y determinación de concentración por espectrofotometría.

Determinación de ST

Para la determinación de los ST en los residuos líquidos de pelambre se utilizó el método gravimétrico.

5.1.2 Precipitación de materia orgánica

Se realizó la precipitación de la materia orgánica para verificar si podía regenerar el agua y así devolverle su capacidad fisicoquímica para un nuevo proceso de pelambre. Con este fin se realizaron muchas pruebas con los floculante y coagulantes descritos en la bibliografía y los utilizados cotidianamente en la curtiembre.

- Cloruro de hierro (III)
- Sulfato de aluminio
- Polielectrolio Cifloc OFX
- Polielectrolio Prestol

5.1.3 Pruebas piloto

Para determinar la eficacia de las alternativas de reducción de carga contaminante, se efectuaron pruebas en producción en un fulón de prueba con partidas de pelambre de 2 pieles por proceso. El sistema piloto del proceso sirvió para la reutilización de los licores, tratamiento de aguas para su regeneración y nueva reutilización, tratamiento final de aguas residuales mediante la aplicación de un sistema de aireación adecuado y probado en escala piloto para la medición de su eficiencia.

Reutilización de licores de pelambre

Para probar que la reutilización de las aguas en el proceso de pelambre es viable como se muestra en la bibliografía, se realizó el proceso de pelambre de 8 partidas consecutivas utilizando el mismo licor. Solamente se utilizó agua fresca para el lavado

del pelambre, misma que se incorporaba al tanque receptor. Se conservó el agua hasta el final del ciclo de 8 partidas.

Se acompañó el proceso de reciclaje con el filtrado de las aguas para retirar el pelo. Para cada reciclaje se añadieron sólo las cantidades de insumos químicos gastados en el proceso con el cuidado de determinar las concentraciones remanentes de sulfuro mediante ensayos de laboratorio.

Al finalizar el ciclo se procedió a evaluar la calidad de las pieles de cada partida según apuntes, opiniones de los trabajadores y archivo fotográfico. Este procedimiento se realizó para constatar la efectividad del método y desechar el temor del desfloramiento de las pieles por un posible ataque bacteriano.

Regeneración de la actividad iónica del agua

La regeneración de la actividad iónica del agua se realizó mediante la precipitación de la materia orgánica presente en el agua. Para este fin se realizaron varios ensayos de laboratorio llegando a obtener las concentraciones adecuadas para dicho tratamiento en base a la utilización de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y poli-electrolito Cifloc OFX 1148.

Esta prueba se realizó luego de la 5° partida de pelambre del ciclo de 8 partidas. El procedimiento fue el mismo que en la primera prueba, solamente varió el volumen de agua a tratar que fue de 100 L.

Se verificó que la regeneración del agua tuvo éxito luego de utilizarla en un nuevo proceso. Se observó que las pieles después del pelambre presentaban una flor blanquecina y limpia de manchas.

Oxidación de sulfuros

Luego de la evaluación del sistema de oxidación de sulfuros utilizado habitualmente en se estudiaron alternativas para lograr mayor rendimiento. Las técnicas analizadas fueron:

- Oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2)
- Oxidación mediante inyección de aire: para esta alternativa, se rediseñaron los difusores de aire, tipo clapeta, para mejorar el rendimiento de la transferencia de oxígeno.

Se descartó la oxidación mediante la aplicación de H_2O_2 por el costo que implicaría el uso de este reactivo en la oxidación de sulfuros. Siguiendo los lineamientos de la experiencia y la bibliografía se realizaron las pruebas de oxidación de sulfuros mediante la inyección de aire. En las pruebas de inyección de aire se utilizó MnSO_4 como catalizador. Se realizaron 5 pruebas de aireación con diferentes cantidades de catalizador y volúmenes de agua de 100 a 200 L. La presión y flujo fueron constantes con variaciones mínimas. Al finalizar cada proceso se procedió al análisis de las aguas para controlar la concentración de sulfuros.

De esta manera, se realizaron las pruebas y ensayos de laboratorio para determinar la línea base de la carga contaminante de los efluentes de pelambre y verificar la

aplicabilidad de la propuesta. El estudio se realizó en forma piloto con los efluentes generados en la empresa CURMA.

6 Resultados y discusión

6.1 Diagnóstico de las emisiones contaminantes

En la Tabla 5 se muestran las dosificaciones de insumos químicos y materia prima que ingresan a la etapa de Ribera. Se pudo identificar claramente que esta etapa consume gran cantidad de agua y que los residuos líquidos contienen una elevada carga contaminante pero también cuenta con una buena cantidad de reactivos químicos que hacen atractivo el licor para su reutilización.

Tabla 5: Dosificación de insumos utilizados en pelambre y enjuague.
Fuente: [4]

Insumo Químico	Proporción
	--%--
Sulfuro de Sodio (Na ₂ S)	1,6
Cal	3,0
Soda cáustica (NaOH)	0,1
Agua pelambre	100,0
Agua enjuague	70,0

En la empresa CURMA se genera aproximadamente 7,66 m³/día de residuos líquidos del proceso de pelambre. Se hicieron varios análisis de la concentración de contaminantes en estos residuos líquidos. Los rangos de concentración de los parámetros analizados se detallan en la tabla 6. Comparando los valores de esta tabla con los valores límite establecidos en la reglamentación pertinente (ver tabla 4) vemos que se superan los límites establecidos para todos los contaminantes monitoreados, lo que evidencia la necesidad de implementar un sistema de reducción de contaminantes en este proceso. La amplia variación de los valores medidos se debe a que existen variaciones en el proceso, la dosificación de reactivos, la cantidad de agua añadida al proceso y el tratamiento a los licores del pelambre. Para ilustrar mejor estas variaciones en el caso de los sulfuros se muestra en la una gráfica de la distribución de las concentraciones medidas.

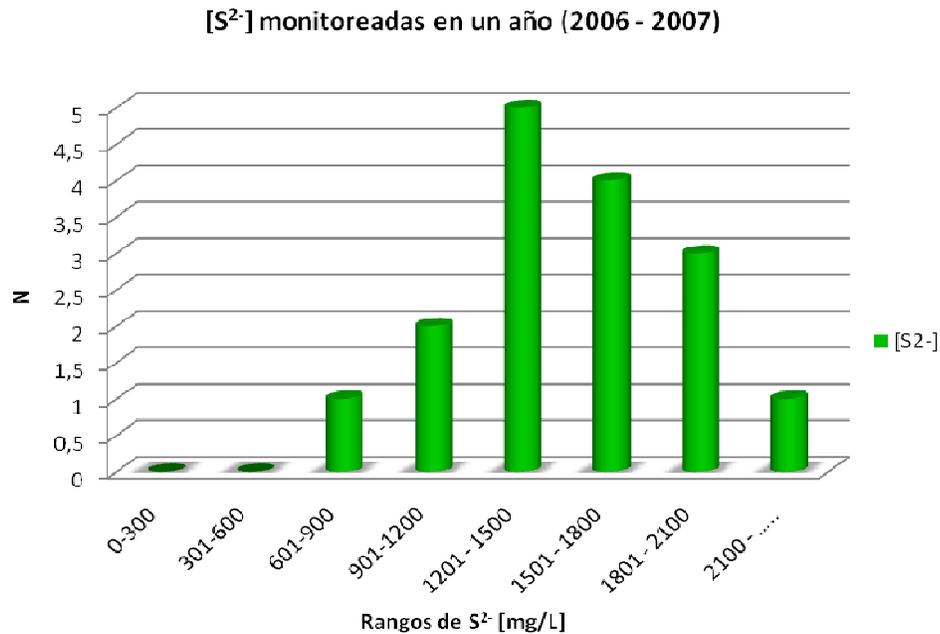


Figura 2: Distribución de la concentración de sulfuros en el licor de pelambre para distintas partidas.

Tabla 6: Contenido de contaminantes en efluente de proceso de pelambre en CURMA.

Parámetro	Concentración
Sólidos Totales, mg/L	31.000 – 63.820 ⁽¹⁾
DQO, mg/L	15.000 – 49.260 ⁽²⁾
Sulfuros, mg/L	900 – 2.100
pH	11 – 13

⁽¹⁾ y ⁽²⁾ Fuente: [4]

Oxidación de sulfuros de las aguas residuales de pelambre

En la empresa CURMA se realiza un tratamiento por aeración para oxidar los sulfuros. El sistema fue construido en la empresa y presenta varios defectos de concepción y construcción. En un primer análisis del sistema se pudo constatar que el sistema de difusores no es eficiente y no se realiza una transferencia efectiva de oxígeno del aire hacia el licor de pelambre. En este sistema el sistema de difusores se instala en un reactor de unos 8 m³ y 2 m de profundidad; para facilitar el proceso se añaden unos 20 kg de MnSO₄ de grado técnico (98%). En la figura 3 se muestra el detalle constructivo del sistema de aireación anteriormente utilizado en CURMA.



Figura 3: Sistema de aireación para aguas de pelambre, a la derecha se ve el detalle de las clapetas construidas en la empresa

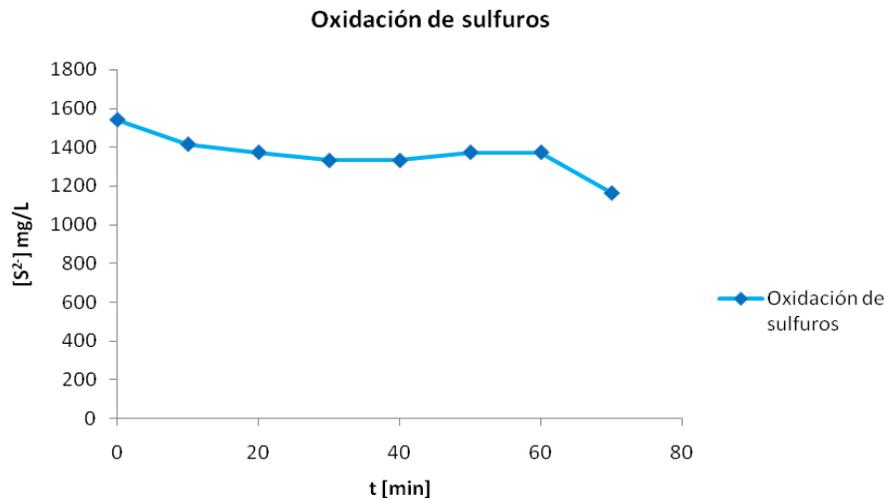


Figura 4: Evolución de la concentración de sulfuros en el sistema de aeración que utiliza CURMA.

En la figura 4 se muestra la evolución de la concentración de sulfuros durante el proceso de aeración. Luego de 70 minutos de tratamiento, la concentración de sulfuros se reduce en un 24,3%, quedando la concentración del licor de pelambre en unos 1.164,8 mg L⁻¹, muy por encima de los 2 mg L⁻¹ que determina la norma como límite. Por lo tanto el tratamiento actual no alcanza a cumplir con lo requerido en la legislación.

Tratamiento en decantador

Una vez realizada la oxidación se envían los efluentes al decantador donde se realiza la floculación de la materia orgánica y se mezcla con licores de diferentes procesos. Para este proceso se añade sulfato de aluminio como coagulante. La fase líquida, luego de la decantación, llega a una concentración de 74,6 mg L⁻¹ de sulfuro [4] y con esta concentración se disponen las aguas al alcantarillado.

Residuos sólidos generados en la etapa de pelambre

En la etapa del pelambre se genera pelo sólido proveniente de la depilación química de las pieles. Dependiendo de la procedencia de las pieles, cada piel genera aproximadamente un 3,5% para pieles del valle y 2% para pieles del oriente en peso de piel, por lo general se obtienen 1 kg de pelo por piel depilada en un proceso con recuperación de pelo. En CURMA se acumula el pelo en recipientes cilíndricos plásticos con capacidad de 200 L hasta la entrega a la Empresa Municipal de Aseo que transporta los residuos hasta el botadero de K'ara K'ara, donde los lodos son instalados en celdas especialmente construidas.

Los lodos generados durante el tratamiento son acumulados en depósitos de madera revestidos con tela plástica permeable como se muestra en la figura 5. En este lugar se deshidratan parcialmente para luego enviarse al botadero municipal.



Figura 5: Sistema de deshidratación de lodos en la empresa CURMA

Emisiones gaseosas generadas en la etapa de pelambre

En cuanto a las emisiones gaseosas se tienen esencialmente emisiones de sulfuro de hidrógeno y amoníaco gaseoso. Antes mezclaban los licores residuales de pelambre y curtido en un tanque receptor ubicado en el interior de la planta. Por la disminución del pH debido a la mezcla, se producían fuertes emanaciones de H_2S , saturando el aire circundante e intoxicando a los operarios cuyos puestos de trabajo se encontraban cerca. Por este motivo se dejó la práctica de mezclar estos efluentes. Además, la emanación de H_2S causa problemas en la infraestructura de la empresa provocando deterioros de maquinaria, equipos e infraestructura por corrosión.

6.2 Propuesta de reducción de emisiones contaminantes

La propuesta de manera general pretende reducir las emisiones contaminantes generadas en el proceso de pelambre. Para este fin se plantea una propuesta que combina varias opciones de reducción de emisiones: la reutilización de los licores con re-acondicionamiento del licor, como paso inicial, la precipitación de la materia orgánica para regenerar la actividad fisicoquímica del agua y, finalmente, el tratamiento por oxidación de sulfuros con aire.

6.2.1 Ensayos piloto de Reutilización de residuos líquidos de pelambre

Para la reducción de la emisión de carga contaminante, se consideró que la primera opción es la recirculación de los licores de pelambre. La validación de la propuesta parte de varios ensayos de reutilización de licores de pelambre para reducir la carga contaminante y aprovechar los insumos químicos remanentes en el efluente. Se siguieron las condiciones para un proceso normal respetando las dosificaciones de insumos químicos que se utilizan en el proceso. Antes de cada reciclo, se añadió Na_2S y cal para compensar por las pérdidas en el proceso. En la tabla 7 se detallan las adiciones hechas a una serie de 7 recirculaciones consecutivas en el etapa de pelambre.

Durante las pruebas se hicieron los cambios de proporciones más convenientes para conservar la efectividad del licor en el depilado de las pieles. Se probaron 3 diferentes adiciones de cal para evaluar si el grosor durante el hinchamiento se mantenía, aumentaba o disminuía. En el caso de la adición de 1% de cal las pieles hincharon a $\frac{3}{4}$ de lo normal, con la adición de 1,5% y 3% de cal el hinchamiento fue completo por lo tanto se establece que la adición ideal de cal es de 1,5% en peso de las pieles.

En el caso del Na_2S , la cantidad adicionada en cada proceso disminuyó a medida que se realizaban los reciclos como se muestra en la siguiente figura 6. En los últimos recirculaciones, la cantidad de Na_2S añadido se estabiliza en un 1% en relación a la cantidad de piel.

La calidad del apelambrado fue de buena hasta el cuarto reuso. En este reciclo se observaron algunos defectos en el producto por presencia de pelo en la zona del cogote y la patas. Esto se debe eventualmente, al aumento en la concentración en sales, materia orgánica y partículas suspendidas en el baño del pelambre. Para “regenerar” el baño se procedió a un proceso de coagulación/decantación de la materia orgánica como se explica más adelante. En este proceso se redujo la cantidad de carga orgánica y en parte también la concentración de sulfuros. Después de este proceso, se reutilizó el licor de pelambre en nuevos reciclos, añadiendo la cantidad de agua y reactivos necesarios para reponer las concentraciones habituales del proceso. Luego de la “regeneración” del licor de pelambre, la calidad del apelambrado fue nuevamente buena con características habituales.

Tabla 7: Porcentajes de adición de insumos químicos a pruebas de pelambre

N°	PesoPiel [kg]	Adición reactivos		Volumen de agua [l]	Observaciones
		[%]	[g]		
0	35,0	Na ₂ S 1,60 Cal 3,0	560 1.050	80	Pelambre con agua fresca
1	48,5	Na ₂ S 1,32 Cal 1,0	640 485	100	Primer reuso + adición para el enjuague
2	40,5	Na ₂ S 1,10 Cal 1,00	105 405	110	Segundo reuso + adición para enjuague
3	47,0	Na ₂ S 1,26 Cal 1,50	600 705	105	Tercer reuso + adición para el enjuague
4	35,0	Na ₂ S 0,28 Cal 1,00	150 350	110	Cuarto reuso + adición para el enjuague. Precipitación de materia orgánica
5	36,0	Na ₂ S 0,99 Cal 1,00	360 360	100	Quinto reuso + adición para el enjuague
6	36,5	Na ₂ S 0,63 Cal 1,50	310 555	114	Sexto reuso + adición para el enjuague
7	41,5	Na ₂ S 1,05 Cal 1,50	410 625	110	Séptimo reuso + adición para enjuague

Nota: En todos los casos se añadió NaOH 0,1%

En la figura 7 se muestra la concentración de sulfuros en el licor de pelambre después de cada ciclo, se observa que a medida que se realizan pelambres consecutivos la concentración de sulfuro residual va aumentando, por lo tanto, el requerimiento de Na₂S nuevo va disminuyendo. Luego de 8 partidas, en sólo 2 salieron pieles con un poco de pelo en la flor en el área de las patas y el cogote. Este fenómeno puede atribuirse al tamaño mediano de las pieles en vez de pieles pequeñas, problema que se podría resolver extendiendo el tiempo de proceso.

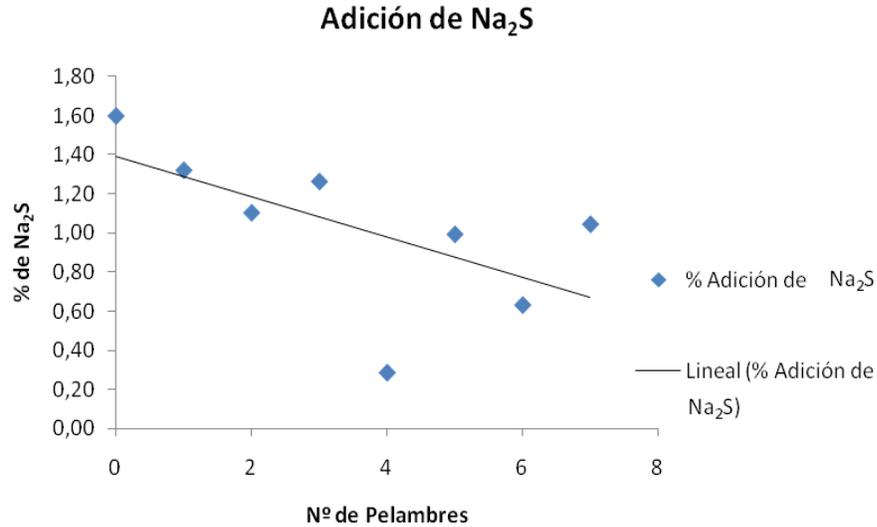


Figura 6: Adición de Na₂S, expresado en porcentaje para 7 recirculaciones consecutivas del licor de pelambre

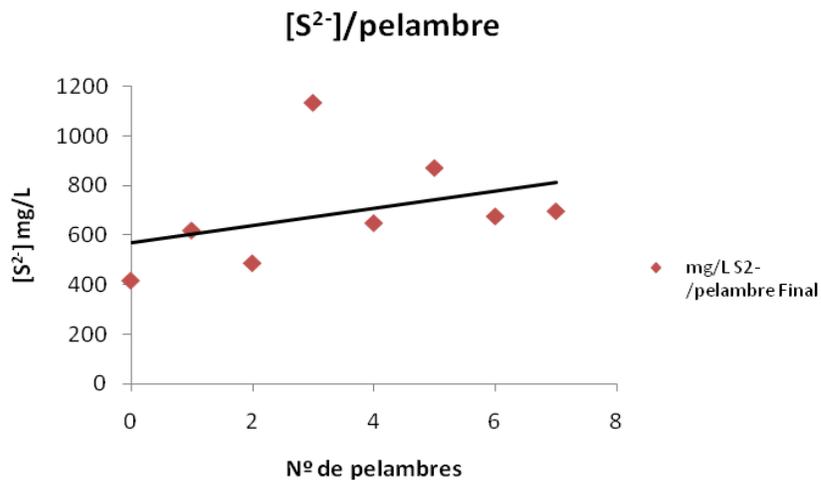


Figura 7: Comportamiento de sulfuro residual después de cada pelambre

6.2.2 Precipitación de materia orgánica para regeneración del licor de pelambre

Para lograr un mayor número de recirculaciones del licor de pelambre se realizó la precipitación de la materia orgánica como un método para “regenerar” el mismo. La mezcla y dosificación adecuada de coagulantes/floculantes se determinó gracias a una serie de ensayos de laboratorio y también ensayos en planta, a nivel piloto, en un reactor de 200 l para validar los resultados y optimizar la concentración de los reactivos.

Se utilizaron como coagulantes FeCl_3 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y como floculantes los poli-electrolitos Prestol y Ciflox OFX, combinando cada coagulante con ambos floculantes. La serie de ensayos preliminares mostró que la mejor combinación es utilizar $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante y Ciflox OFX como floculante. En la figura 8 se muestra el efecto de esta combinación de coagulante/floculante en los ensayos de decantación.



Figura 8: Precipitación materia orgánica en el licor de pelambre con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante y Ciflox OFX como floculante.

Luego de determinar la mejor combinación de coagulante/floculante, se procedió a determinar las concentraciones óptimas para precipitar la mayor proporción de materia orgánica, mientras se conserva la mayor cantidad de sulfuro en solución. :

Tabla 8: Ensayos de diferentes concentraciones de coagulante y floculante

Ensayo N°	Volumen de muestra [ml]	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ ppm	[Cifloc] ppm	Reducción de sulfuros [%]
1	350,0	149,7	22,4	16,3
2	350,0	135,2	22,4	27,5
3	377,2	524,8	41,5	26,1
4	376,5	512,2	40,7	8,8

La cantidad de materia orgánica precipitada se evaluó mediante el volumen del precipitado y la opacidad del sobrenadante. A mayor volumen de lodo y menor opacidad, mayor precipitación de materia orgánica. Se observó que a mayor concentración de floculante y coagulante mayor precipitación de materia orgánica y

sobrenadante más claro. Se vio que una concentración de 520 ppm de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y 41 ppm de Cifloc OFX, producen una buena precipitación de la materia orgánica.

Los lodos decantados no son contaminantes muy peligrosos porque no contienen metales pesados ni sustancias potencialmente nocivas para el medio ambiente. La composición de estos lodos es materia orgánica compuesta por proteínas aglomeradas y precipitadas por átomos de aluminio, además de partículas de carne, grasa y pelo. El lodo resultante de la precipitación es perfectamente asimilable por el suelo como abono orgánico, aunque se deben realizar pruebas para verificar su eficiencia en la nutrición de las plantas.

Finalizadas las pruebas de laboratorio de precipitación de la materia orgánica, se realizaron dos pruebas en CURMA para la validación en planta a nivel piloto. Para los ensayos se utilizó un tanque cilíndrico de 2,56 m³ de capacidad. Se implementó un agitador en el reactor piloto, para la mezcla del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y Cifloc OFX con el licor de pelambre y para facilitar los procesos de coagulación y floculación en el tanque. El diámetro del agitador fue de 47 cm y se aplicó una agitación a 6 r.p.m.



Figura 9: Detalle del tanque de decantación y sistema de agitación para las pruebas piloto.

La decantación de materia orgánica del licor de pelambre se realizó después de 3 recirculaciones. Se introdujo el licor en el tanque cilíndrico previa filtración de pelo. Se procedió a añadir el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y el Cifloc OFX de acuerdo a la concentración óptima encontrada luego de los ensayos de laboratorio. Se utilizaron los insumos, recipientes y agua que se utilizan cotidianamente en la curtiembre. Para un volumen de 2.000 l de licor de pelambre se añadieron 2,2 kg de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y 0,1 kg de Cifloc OFX. Se diluyeron el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y el Cifloc OFX completamente en un pequeño volumen de agua antes de

añadirlos al tanque de decantación. Estas soluciones se añadieron lentamente (cada 10 min) a medida que se iba produciendo la coagulación/floculación en el tanque.

Durante la adición de los insumos se observó en la superficie la formación de aglomeraciones gelatinosas de color blanco presumiblemente proteínas coaguladas (ver Figura 10:) que aparecían con cada chorro de coagulante. Dichas aglomeraciones se disolvieron a medida que se fue agitando el licor.



Figura 10: Coagulación de proteínas por adición de floculante y coagulante (izquierda) y lodos en el fondo del decantador (derecha).

La etapa de adición de los reactivos se realizó en unos 90 min, bajo constante agitación. Luego de la adición de los reactivos se detuvo la agitación y el proceso de decantación se produjo en unos 30 min gracias a la formación de partículas relativamente densas y grandes (unos 2 mm). El sobrenadante obtenido es claro a diferencia del licor inicial. Del total del agua tratada (2.000 L) se obtuvieron 203 L de lodos aproximadamente un 10% del volumen total. Estos lodos no contienen metales pesados pero sí materia orgánica.

La concentración de sulfuros en el sobre-nadante fue 1.814,4 mg L⁻¹, valor relativamente elevado que permite la reutilización de licor en un nuevo ciclo de pelambre. Por esta razón se procedió a iniciar un nuevo proceso de pelambre con el sobrenadante recuperado de la decantación, reponiendo el volumen de agua e insumos químicos perdidos. En este proceso de pelambre con el licor recuperado se obtuvieron pieles blancas y bien apelambradas. El mismo licor fue reutilizado 3 veces más sin perder su eficacia en el apelambrado de las pieles. En total se lograron efectuar hasta 8 recirculaciones del licor.

Una de las razones por las que el licor de pelambre pierde su eficacia en el aumento de la carga orgánica. Para analizar este aspecto se midió la DQO del licor de pelambre después de cada operación. En la figura 11 se muestra la evolución de la concentración de DQO en el licor de pelambre después de cada proceso. Se puede observar que la concentración de materia orgánica aumenta en cada reuso del licor. También observamos que la operación de decantación produce una fuerte disminución de la concentración en la DQO. Además, la DQO en las recirculaciones subsiguientes ya no

aumenta como en los primeros reusos, este comportamiento se debe eventualmente a la presencia del coagulante y floculante en el licor que provoca la formación de flóculos que son filtrados junto con el pelo, reduciendo así la concentración de la materia orgánica.

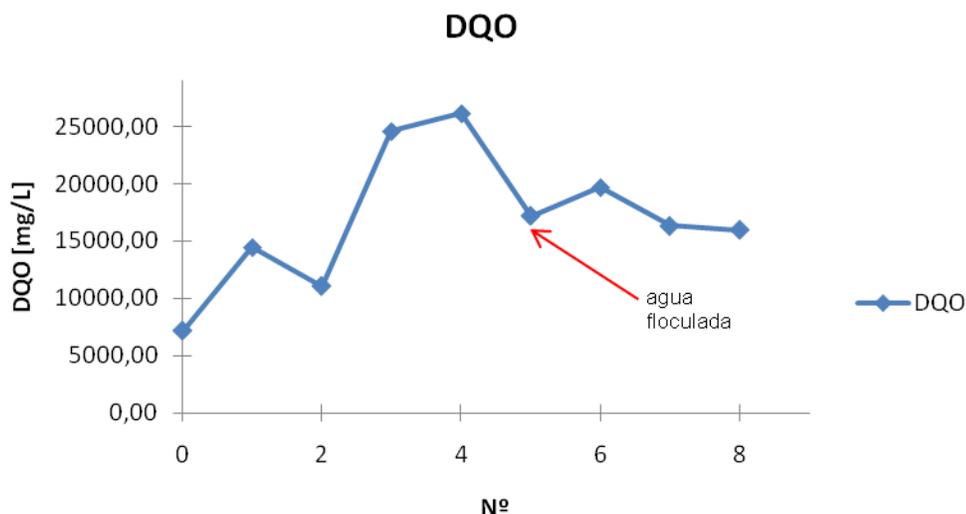


Figura 11: Variación de DQO en cada partida de pelambre

Estos ensayos demuestran que la reutilización de las aguas de pelambre en hasta 8 recirculaciones (se podría lograr incluso más recirculaciones) es posible gracias a la “regeneración” del licor con un proceso de decantación de la materia orgánica. Esta decantación, reduce significativamente la concentración de la materia orgánica y permite prolongar el reuso del licor de pelambre.

La aplicación de esta medida aporta muchos beneficios para la empresa. De acuerdo a estimaciones realizadas en las condiciones de trabajo de la empresa CURMA se determinó que podrían lograr ahorros del orden del 40% en el consumo de Na_2S , el ahorro en cal es del 50% y, en cuanto al agua, el ahorro que se lograría es de 75% por partida. Esto considerando que se pueden hacer 8 reusos del licor de pelambre y que se puede reutilizar el agua del enjuague como agua de reposición en el licor reacondicionado.

La única desventaja de esta opción es la producción de una mayor cantidad de lodos, pero que no están contaminados con metales pesados y pueden ser utilizados en la producción de compost junto con otros residuos orgánicos. También se debe añadir el consumo de reactivos como coagulantes y floculantes pero en cantidades que son aceptables para los beneficios logrados.

6.2.3 Oxidación de sulfuros

Cuando ya no es posible recircular el licor de pelambre, es necesario reducir la concentración de sulfuros en el licor antes de desecharlo o de mezclarlo con las aguas del curtido para reducir el pH. De otra manera, el sulfuro puede escapar en forma de ácido sulfhídrico y causar serios problemas de contaminación y molestias por el mal olor característico de este gas o simplemente contaminar los cuerpos de agua a los que se vierta el licor.

Se analizaron varias alternativas para la eliminación de los sulfuros en base a la precipitación y la oxidación de los sulfuros; a partir de este análisis se concluyó que la mejor alternativa es la oxidación de los sulfuros en sulfatos por aeración. La oxidación por peróxido de hidrógeno resulta ser inviable por el costo de este reactivo.

Para el tratamiento por aeración se diseñó un nuevo sistema piloto de aeración con un sistema de aeración con clapetas. El sistema se construyó enteramente en PVC para evitar los problemas de oxidación en caso de utilizar tubería metálica. Todos los materiales utilizados se encuentran comercialmente en el mercado local. En particular las clapetas se construyeron en base elementos de PVC y una lámina de goma con perforaciones pequeñas para generar las burbujas. Las clapetas tienen forma cilíndrica con un diámetro de 2" y 3 cm de alto. La membrana de goma tiene perforaciones cada 5 mm que fueron realizadas con una aguja delgada (diámetro de 0,5 mm). La figura 12 muestra el sistema de aeración piloto y el tamaño (entre 1- 2 mm) de las burbujas que se generan gracias a las clapetas.

En la figura 12 se muestra la lámina de goma cuadrículada cada vértice presenta un orificio distanciado del otro por 5 mm. En la parte derecha se muestra la generación de burbujas de aire en el agua. En esta experiencia se pudo observar que el diámetro inicial de las burbujas de aire variaba entre 1 y 2 mm en una columna de agua de 20 cm.



Figura 12: Sistema de aireación piloto (izquierda) y generación de burbujas mediante las clavetas.

El sistema se instaló en la curtiembre en el fondo de un tanque de 200 L de capacidad. Las pruebas se realizaron con volúmenes de 100 y 200 L de agua de

pelambre, el flujo de aire fue de $115,4 \text{ NL min}^{-1}$. Para analizar el efecto del MnSO_4 como catalizador, se hicieron varios ensayos a diferentes concentraciones de catalizador en el baño, se mantuvo una agitación constante durante el proceso de aeración.

En la figura 13 se muestra la evolución de la concentración de sulfuros durante el proceso de aeración. Inicialmente se produce una rápida reducción de la concentración de sulfuros que se debe esencialmente a una emanación de sulfuros en forma de H_2S , provocada por el burbujeo del aire y la saturación del licor con aire. Luego de esta etapa inicial, la oxidación de los sulfuros por el oxígeno del aire se produce a una velocidad relativamente constante.

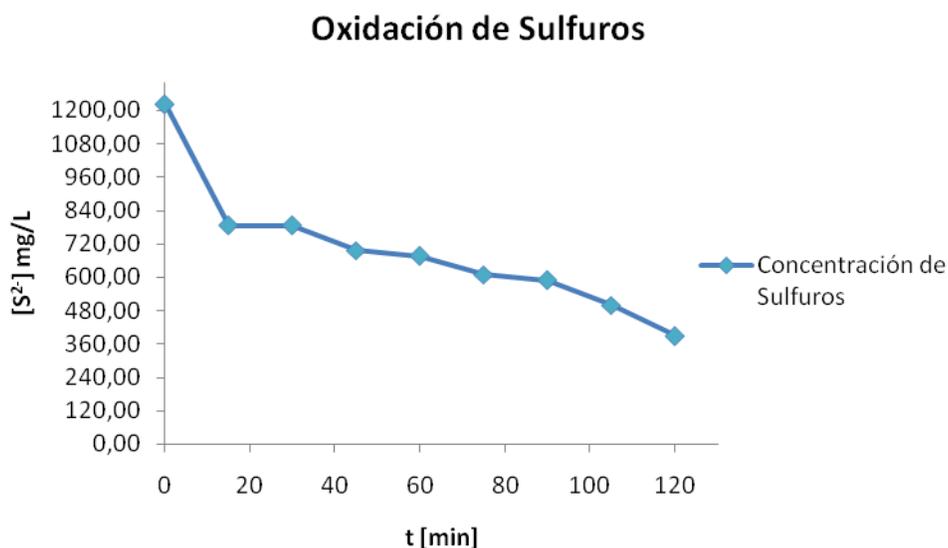


Figura 13: Evolución de la concentración de sulfuros en el licor de pelambre durante el proceso de aeración.

La velocidad promedio de eliminación del sulfuro depende linealmente de la cantidad de MnSO_4 que se añade como catalizador. Esto se puede observar en la figura 14, donde la pendiente de la recta muestra que por cada g l^{-1} de MnSO_4 que se añade a la solución, la velocidad de oxidación aumenta en $5,1 \text{ mg l}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A una concentración de 1 g l^{-1} MnSO_4 , se llega a oxidar hasta $7 \text{ mg l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ de sulfuros. A esta velocidad de reacción, se podría esperar que la concentración de sulfuros de 650 mg l^{-1} que queda en el licor de pelambre sea eliminada en menos de 2 h.

Además se pudo evidenciar que la adición de MnSO_4 provoca la formación de coágulos de color blanquecino que van sedimentando lentamente. Por esta razón se presume que el licor va requiriendo mayor cantidad de catalizador para acelerar la reacción de oxidación de los sulfuros con el oxígeno del aire, pero en un momento dado el remanente del MnSO_4 que no precipitó continúa con la oxidación de los sulfuros.

El rendimiento de la transferencia de oxígeno del sistema de aeración se estimó a partir de balances de masa considerando la cantidad de aire inyectado y la cantidad de

aire requerido para la oxidación de los sulfuros en sulfatos. Se pudo observar que el rendimiento de la aeración depende de la cantidad de catalizador añadido y de la profundidad del tanque se aeración. Con una profundidad de 1 m y 1 g l^{-1} de MnSO_4 como catalizador, se logró un rendimiento de 8,03%, éste es un valor aceptable para un sistema de aeración de acuerdo a la literatura [10]. Esto demuestra que el sistema de aeración diseñado es eficaz para el tratamiento de los licores de pelambre por oxidación de los sulfuros. Con una concentración de 1 g l^{-1} de MnSO_4 se reduciría la concentración de sulfuros a niveles aceptables en menos de 2 h de tratamiento.

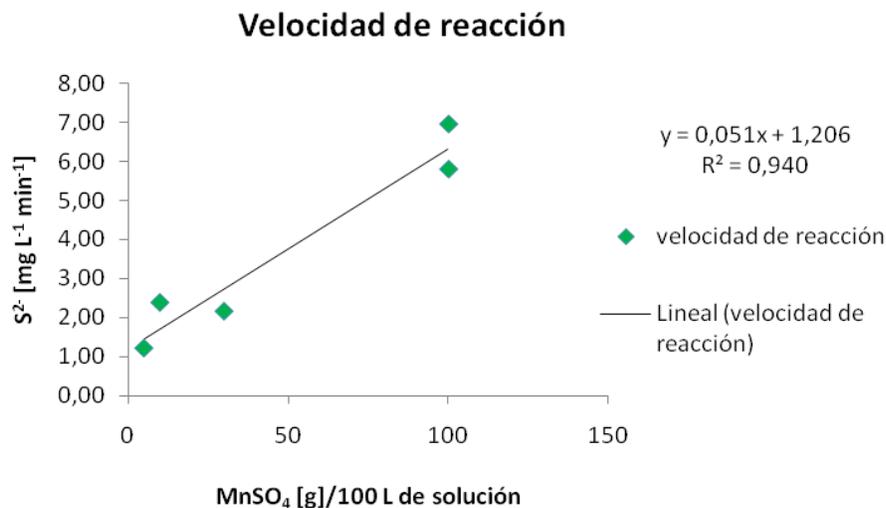


Figura 14: Velocidad de oxidación de sulfuros en función de cantidad de catalizador MnSO_4

Un inconveniente importante de la propuesta son las emanaciones de H_2S que se producirían al inicio del proceso de aeración. En caso de aplicar la propuesta habría que implementar un sistema de captación de estas emanaciones de H_2S , para evitar los efectos nocivos y las molestias que puede provocar a los trabajadores del área y eventualmente a los vecinos de la planta. Una opción sería una torre de lavado de gases con una solución de NaOH que podría recuperar en parte el H_2S emitido en forma de sulfuros. Esta solución podría ser utilizada en el proceso de pelambre.

7 Análisis de los beneficios de la propuesta

La implementación de los sistemas propuestos para la recirculación, regeneración y tratamiento de los licores de pelambre permitiría lograr fuertes reducciones de las emisiones contaminantes, pero, no solamente eso, sino que también es económicamente rentable.

Para una curtiembre del tamaño de la empresa CURMA, la reducción de costo por la reducción de uso de Na_2S , cal, agua, pagos a compañía local de agua y saneamiento (SEMAPA) llegaría a unos 7.185 US\$ al año; el costo por la aplicación de las propuestas,

en reactivos y energía eléctrica sería de 1.432 US\$ al año, dejando un margen de ahorros de 5.753 US\$ al año. La inversión requerida para implementar la propuesta llega a un monto de 1.540 US\$, de modo que el tiempo de repago es de menos de 4 meses.

Los beneficios en cuanto a la reducción de emisiones y consumo de agua si se aplica la propuesta a una curtiembre que procesa unas 57.600 pieles al año, que es lo que normalmente procesa CURMA, se resumen en la tabla 9.

Tabla 9: Reducción de las emisiones contaminantes en los residuos líquidos de la etapa de pelambre por la aplicación de la propuesta con 7 recirculaciones y tratamiento por aeración.

Aspecto Ambiental	Situación Actual [kg año ⁻¹]	Reducción por recirculación [kg año ⁻¹]	Variación porcentual [%]	Reducción por tratamiento de aeración [kg año ⁻¹]	Variación porcentual [%]
Emisión de DQO	29.952	4.279	-85,7	2.521	-91,6
Emisión de sulfuros	7.468,5	607	-91,9	42,8	-99,4
Emisión de lodos	59.904	61.285	+2,3	61.782	+3,1
Uso de agua (incluye agua de enjuague)	2.545.900	363.700	-85,7	363.700	-85,7

Como se puede apreciar en la tabla, la recirculación del licor de pelambre es la opción que mayor efecto tiene sobre la reducción de las emisiones contaminantes. Esta es una opción simple y que requiere de muy poca inversión. Por ello, las empresas curtidoras deberían implementar esta práctica por las ventajas ambientales que ofrece. El tratamiento por aeración permite reducir en alguna medida las emisiones de DQO, pero, esencialmente sirve para reducir la concentración de sulfuros en el licor de manera a cumplir con la normativa. Si bien la generación de lodos aumenta en un 3,1%, este aumento se justifica plenamente con la reducción de casi 92% en carga orgánica (DQO), la reducción en más del 99% en emisión de sulfuros y la reducción en un 86% de agua en la etapa de pelambre.

8 Conclusiones

El diagnóstico realizado en la curtiembre sobre la generación de los residuos líquidos del proceso de la etapa de pelambre presentó concentraciones de DQO del orden de 20.000 mg L⁻¹ y de sulfuros de 863,52 – 2.125,5 mg L⁻¹. Estos valores están muy por encima de los valores límite de la normativa boliviana para las emisiones de residuos líquidos, por lo que es absolutamente necesaria la aplicación de algún tipo de tratamiento a estos residuos que permita reducir estas emisiones.

Luego de estudiar varias alternativas de prevención de contaminación por la etapa de pelambre, se llegó a la conclusión que la mejor forma de reducir la carga contaminante y el volumen de los residuos líquidos es la reutilización controlada de las aguas residuales. Estas últimas son aptas para la reutilización continua en 8 partidas de pelambre por su elevada concentración de sulfuros. Luego de realizarse las pruebas se observó que la reposición de Na_2S deberá ser de 0,9% en peso de piel por partida. Esta cantidad varía en función de la calidad del Na_2S . El ahorro identificado solamente con la reutilización de aguas y disminución en el uso de insumos químicos fue 7.185,2 \$US año⁻¹ y el beneficio neto es 5.652,9 \$US año⁻¹ cifra que hace totalmente atractiva la implementación de la propuesta.

El beneficio ambiental de la reducción de carga contaminante de los sulfuros es mayor al 99%, la reducción de la DQO es de 92%. La reducción de descarga de agua es de 86%. La generación de aumento en un 3,1%, pero es aceptable en comparación con los beneficios logrados. La generación de pelo seco es del orden del 4% en peso por partida. Las aguas libres de sulfuros y con DQO reducida pueden desecharse sin riesgos al sistema de alcantarillado reduciendo costos de descarga cobrados por SEMAPA que oscilan entre 200 y 2.000 Bs por mes.

El pelo que se genera durante la depilación puede ser utilizado para abonar suelos, por partida se produce aproximadamente 70 kg. Por su riqueza en nitrógeno se pueden mezclar con tierra y convertirse en un excelente abono. Algunos de los lodos producidos podrían ser también utilizados como abono por su elevado contenido en nitrógeno.

Además del beneficio económico de aplicar la propuesta, las empresas que implementen esta tecnología de reducción de emisiones también lograrán cumplir con la legislación ambiental vigente y evitar las constantes quejas de los vecinos y eventuales sanciones de las autoridades. De la misma manera, reducirá los riesgos para la salud de sus trabajadores por la exposición al H_2S .

9 Agradecimientos

Los autores del presente artículo desean expresar su agradecimiento al señor Víctor Guara Guara de la empresa CURMA, quién brindó un decidido apoyo para que se lleve adelante este trabajo en su empresa. Agradecemos también la colaboración de la UCB por el acceso a sus laboratorios y material.

Referencias

- [1] Adzet Adzet, J. M^a. 1985. *Química – Técnica de Tenería*. Barcelona – España
- [2] CEPIS. 1997. “Guía para el tratamiento, almacenamiento y disposición de residuos de curtiembres”. En: <http://www.cepis.ops-oms.org/cdrom-repi86/fulltexts/eswww/fulltext/epa/guiacurt/guiatecn.html>. (09.09.2007)

- [3] CPTS (Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles). 2003. “Guía Técnica de Producción más Limpia para Curtiembres”. La Paz – Bolivia. En: www.bolivia-industry.com/sia/prodlimp/guias/curtiembres.htm. (26.09.2003)
- [4] CURMA. 2007. *Informe Ambiental Inicial CURMA S.R.L.* Cochabamba - Bolivia
- [5] González Morel, Patricio (coord.). 1998. “Diagnóstico de prevención de la contaminación. Washington – Estados Unidos de Norteamérica”. En: www.p2pays.org/ref/18/17860.pdf. (25.10.2005)
- [6] Grundner, Hans. 2003. *Presentación del sistema de filtrado continuo.* Cochabamba – Bolivia.
- [7] Bolivia, Ley del Medio Ambiente N° 1333, Gaceta Oficial del Gobierno de Bolivia, 15 de Junio de 1992. (en http://www.oas.org/dsd/fida/laws/legislation/bolivia/bolivia_1333.pdf, acceso, septiembre 2009).
- [8] MITINCI (Ministerio de Industria, Turismo, Integración y Negociaciones Comerciales Internacionales). Dirección Nacional de Industrias. Dirección de Asuntos Ambientales. 1999. *Guía de buenas prácticas. Subsector curtiembres.* Perú.
- [9] RASIM. Reglamento Ambiental para el Sector Industrial y Manufacturero (en <http://www.bolivia-industry.com/sia/marcoreg/Ley/RASIM/rasim.htm>, acceso septiembre 2009).
- [10] Ronzano, Eduardo; Dapena, José Luis. 2002. *Tratamiento Biológico de las Aguas Residuales.* Edigrafos S.A. Madrid – España
- [11] Valenzuela, Fernando. 2006. *Visita guiada a la Curtiembre Valenzuela*