

Alternativa de proceso de curtido con alto agotamiento de Cromo para las curtiembres tradicionales de la ciudad de Cochabamba

Alternative of process of tanning with high depletion of Chromium for the traditional tanneries of the city of Cochabamba

Daniela Vargas Doria Medina, David Amurrio Derpic

Departamento de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad Católica Boliviana San Pablo, c. Márquez s/n, Zona Tupuraya, Cochabamba Bolivia

danidmvargas@gmail.com

RESUMEN

Este estudio da una alternativa al método tradicional de curtido a nivel industrial. El nuevo método es una adecuación de la técnica de curtido con alto agotamiento planteado por José M. Morera, a las condiciones de las curtiembres tradicionales de la ciudad de Cochabamba Bolivia; se tomó como muestra la curtiembre CURMA S.R.L.

El método de curtido se fue optimizando con el uso de herramientas de alto agotamiento de Cromo. El proceso de curtido propuesto se caracteriza por ser realizado sin baño, por recuperar el agua de piquelado y por el significativo incremento de la temperatura al final del proceso de curtido.

Las propiedades del cuero curtido con los dos métodos (convencional y de alto agotamiento), fueron comparadas y los resultados indican que el proceso con alto agotamiento empleado produce cueros con mejores características físicas y químicas.

Las mejoras desde el punto de vista ambiental, se evidencian por el poco volumen de efluente generado con el proceso con alto agotamiento (1,3 m³/mes en relación a los 11,2 m³/mes generados por el proceso convencional) y por la cantidad de Cromo eliminada en el mismo (0,18 kg Cr /mes en relación a los 8,64 kg de Cr/mes generados por el proceso convencional).

El proceso con alto agotamiento de Cromo propuesto demora la mitad de tiempo que un proceso convencional, y al realizar la evaluación financiera se determinó que el proceso con alto agotamiento propuesto es más económico.

Palabras clave: Proceso de Curtido; Agotamiento de Cromo; Producción más limpia en curtiembre.

ABSTRACT

This study provides an alternative to the traditional method of industrial tanning. The new method is an adaptation of the technique of tanning with high exhaustion

posed by José M. Morera, to the conditions of the traditional tanneries of the city of Cochabamba Bolivia; Was taken as sample CURMA S.R.L. Tannery.

Tanning method was optimized with tools of high Chrome exhaustion. The proposed tanning process is characterized by being performed without bath, to recover water from pickling and the significant growth of the temperature at the end of the tanning process.

The properties of the leather tanned with both methods (conventional and high exhaustion) were compared and the results indicate that the process with high exhaustion employed produces leather with better physical and chemical characteristics.

The differences from the environmental point of view were determined by the low volume of effluents generated by the process with high exhaustion (1.3 m^3 / month in relation to 11.2 m^3 / month generated by the conventional process) and the chromium amount removed at the same (0.18 kg Cr / month in respect of to 8.64 kg / month generated by the conventional process).

The process with high exhaustion chrome proposed lasts the half time of a traditional process and a financial assessment determined that the proposed high exhaustion process is more economical.

Keywords: Tanning Process; Depletion of chromium; Cleaner production in tanneries.

1 Introducción

Las curtiembres de la ciudad de Cochabamba están sufriendo grandes cambios en la gestión de la producción y en las tecnologías aplicadas, incorporando nuevos niveles de competencia con el fin de producir cuero amigable con el medio ambiente y que cumpla con las características necesarias de calidad.

El corazón de la producción de cuero es el curtido al Cromo, el cual se entiende como el proceso en el que el metal Cromo es fijado a la proteína colágeno de la piel, convirtiendo así la piel en un material imputrescible llamado cuero. (Cueronet.com, 2016).

El problema del proceso convencional de curtido, radica en la gran cantidad de efluente generado y la carga contaminante presente en el mismo (principalmente Cr^{3+} , procedente de la sal de Sulfato de Cromo trivalente usada como agente curtiente). La sal de cromo al ser eliminada en los efluentes, causa pérdidas económicas a la empresa, daño al medio ambiente, y cueros de baja calidad por la mala absorción de Cromo. Por ello la necesidad de encontrar un proceso eficiente, que agote las sales de Cromo en el proceso de curtido.

Para que la piel alcance una absorción de Cromo adecuada, es necesaria la implementación de un proceso de curtido con alto agotamiento de Cromo. Estos procesos actualmente se realizan en fulones de tipo cangilón; para adecuar estos procesos a las condiciones de un fulón tradicional, se debe realizar la optimización

experimental de las herramientas de alto agotamiento de Cromo (reduciendo el agua, los insumos químicos y el tiempo empleado) y también se debe comprobar la eficiencia del proceso con los ensayos de la calidad de los cueros obtenidos.

2 Marco Teórico

El proceso de curtido involucra los siguientes subprocesos: preparación acida de la piel o piquelado, curtido y basificado.

2.1 Descripción del proceso de curtido

El cuero curtido al Cromo se define como la piel estabilizada gracias a la unión química de la proteína colágeno con la molécula Cromo; por lo tanto los materiales que no interesan curtir (epidermis, tejido subcutáneo y las proteínas que no son colágeno), son eliminados en la etapa de preparación llamada Ribera.

La estabilidad de la piel curtida con Cromo es debido a la formación de enlaces por coordinación de los átomos de Cromo con los grupos carboxílicos del colágeno de la piel (provenientes de los aminoácidos terminales y aminoácidos ácidos: ácido Aspártico y ácido glutámico). (Adzet, 1985)

Para que la reacción entre los grupos carbonilos del colágeno y la molécula cromo acontezca, es necesaria la preparación de la piel con adición de ácidos para generar la ionización de los aminoácidos ácidos y terminales del colágeno, ocasionando que los grupos carbonilos se encuentren cargados negativamente y listos para reaccionar con la molécula de Cromo. Para evitar una hidrólisis del colágeno por la adición violenta de ácidos, primeramente se añade sal común (NaCl). Este proceso de preparación de la piel se llama piquelado.

Posteriormente al proceso de piquelado, se añade la sal de cromo, la cual es fijada en un proceso posterior llamado basificado. En este proceso se aumenta el pH del baño mediante la adición de un agente basificante, como ser MgO. Esta acción genera una hidrólisis de la sal de cromo, lo que conlleva a la formación de macromoléculas o complejos de cromo. Las moléculas de cromo al encontrarse en las capas interiores de la piel fijadas al colágeno al unirse entre sí dan estabilidad al cuero.

2.2 Diferencias entre el proceso de curtido convencional y curtido con alto agotamiento de cromo.

El proceso convencional de curtido utiliza entre 1,71- 5,85 m³ agua/ton de piel tripa¹ (CPTS, 2005). La sal comúnmente utilizada es el sulfato de Cromo básico $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ con una basicidad de 33,33%, esto quiere decir que la sal cuenta con un solo grupo hidroxilo en su molécula. El piquelado es realizado con adición de sal común, seguida de ácido fórmico y sulfúrico en este orden; y el basificado es comúnmente realizado con óxido de magnesio.

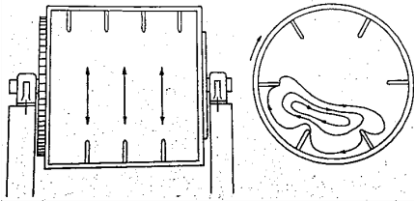
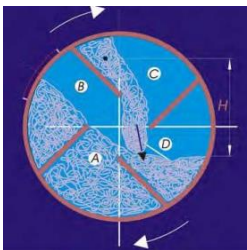
Los procesos con alto agotamiento de cromo sustituyen el fulón tradicional por un fulón cangilón, por sus características, no necesita de adición de agua para ayudar al movimiento de las pieles.

Los procesos con alto agotamiento de cromo se caracterizan por el bajo porcentaje de agua empleada; estos procesos utilizan los mismos insumos químicos que en un proceso convencional, en algunos casos utilizan agentes enmascarantes sustituyendo a los ácidos.

La Tabla 1 muestra las principales diferencias entre un curtido convencional y uno con alto agotamiento de cromo.

¹ La medición del agua empleada en el proceso convencional de curtido fue realizada en la curtiembre tradicional CURMA S.R.L.

Tabla 1. Diferencia entre proceso de curtido convencional y proceso de curtido con alto agotamiento de Cromo.

Procesos/Equipos	Curtido Convencional	Curtido con alto agotamiento de cromo
Fulón	Figura 1: Fulon convencional  Fuente: (Adzet, 1985) El movimiento de las pieles se debe a una parábola en el desplazamiento, lo que implica el levantamiento y caída de las pieles, ayudado por el uso de estacas interiores, y el baño correspondiente, genera un gran gasto energético (Indigo química, 2016).	Figura 2: Fulón cangilón  Fuente: (Indigo química, 2016) Cuenta con cuatro palas o cangilones que van de una cabecera a otra, que logran cuatro cavidades que permiten que gran volumen de la masa de las pieles sea movida y levantada de forma independiente, sin necesidad de un baño que ayude al movimiento. (Indigo química, 2016). Ahorra energía.

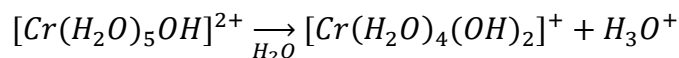
Piquelado	Adición de NaCl , con una concentración mayor o igual a 6 grados Baumé. Adición de ácido fórmico, seguido del ácido sulfúrico para disminuir el efecto de enmascaramiento² y aumentar la penetración del ácido sulfúrico. El pH de la piel baja desde un aproximado de 8,3 (pH en el cual termina el proceso de purga) hasta un pH de 3,5.	Adición de NaCl con una concentración igual a 6 grados Baumé Adición de un ácido débil como el fórmico, seguido de un ácido fuerte como el sulfúrico o de un agente enmascarante. pH menor a 3,5. puesto que a un pH 4 solo la mitad de los grupos carbonilos se encuentran reactivos (Adzet, 1985).
Curtido	Se añade al baño 6%de sulfato de Cromo básico $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ respecto al peso de la piel a curtir. pH final de la solución alcanza un valor entre 3,8 – 4,2 gracias a la adición de un agente basificante; comúnmente MgO. Basificación rápida.	Gracias al pH del piquel, la sal de cromo es absorbida con una mayor velocidad. Trabaja con igual o menor porcentaje de sal de cromo que el proceso convencional El alto agotamiento de cromo acontece gracias a la fijación del cromo después de su penetración, por la formación de complejos de las sales de cromo. Se realiza una basificación controlada y gradual pH 4,2.

2.2.1 Fijación de la sal de Cromo en la piel

Las herramientas de alto agotamiento de Cromo aplicadas en la metodología del proceso, se basan en los fenómenos de enmascaramiento, olificación y oxalación.

² El efecto enmascarante se refiere a la formación de macromoléculas o complejos entre las moléculas de cromo e iones presentes en la solución, el ácido fórmico al tener un grupo carboxilo tiene un efecto enmascarante sobre las sales de cromo.

Estos efectos se deben gracias a la hidrólisis de la sal de cromo, como muestra la siguiente ecuación.



Al añadir un álcali se neutraliza el ácido formado por hidrólisis y se favorece a la formación de compuestos básicos desplazándose el equilibrio hacia la derecha. (Adzet, 1985) .

La Olificación de las sales de Cromo ocurre en un incremento de pH en el proceso de curtido, las moléculas básicas de Cromo se condensan entre sí para formar agregados moleculares; posteriormente a este fenómeno, ocurre la oxalación quedando el átomo oxígeno unido a dos átomos de Cromo por valencias principales. (Adzet, 1985). El enmascaramiento de las sales de Cromo es la formación de complejos entre iones y el átomo de Cromo. Para evitar la formación de complejos en las capas exteriores antes de tiempo, el basificado debe ser realizado cuando el cromo terminó de penetrar la piel.

3 Metodología

Este estudio da una alternativa al método tradicional de curtido a nivel industrial basado en el método de curtido con alto agotamiento de cromo planteado por Josep M. Morera; este fue aplicado a las condiciones de trabajo de las curtiembres tradicionales de Cochabamba, tomando como muestra la empresa CURMA S.R.L. Para evaluar la eficiencia del proceso con alto agotamiento respecto al proceso tradicional, se realizaron pruebas físicas y químicas para el cuero recurtido y para el wetblue, según las normas físicas IUP³ y las normas químicas IUC⁴,

³ IUP (International Union Physical Test): Normas y métodos de ensayos físicos del cuero de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero (IULTCS). (Cueronet.com, 2016)

⁴ IUC (International Union Chemical Test): Normas y métodos de análisis químicos del cuero de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero (IULTCS). (Cueronet.com, 2016)

3.1 Preparación de las pieles para el curtido

Las pieles fueron sometidas a un proceso convencional de pelambre (Pelambre con sulfuro de sodio y cal). Las pruebas de alto agotamiento de cromo se realizaron controlando los procesos de: desencalado, purgado, piquelado y curtido.

3.2 Controles a los proceso de curtido

La absorción de Cromo es un fenómeno que depende del pH del proceso, por ello se realizó un control exhaustivo de éste, tanto en la piel como en el baño del proceso.

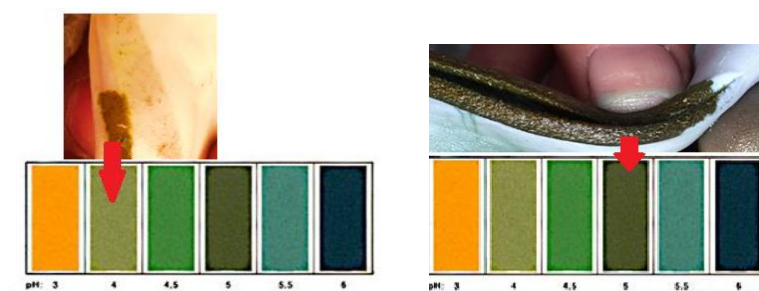


Figura 1: Control de pH a la piel piquelada y al wetblue terminado.

Como se muestra en la figura 1, los controles de pH de la piel se realizan principalmente en el proceso de piquelado (imagen del lado izquierdo) y en la etapa final del curtido que es el basificado (figura del lado derecho).

3.3 Técnica de curtido de napa convencional.

Se evaluó el curtido de napa convencional en fulón tradicional industrial de 9 rpm, a través de la determinación de las características de cada etapa del proceso (temperatura, pH y tiempo) y el control de las cantidades de insumos químicos y agua empleados.

La siguiente tabla muestra la receta del proceso convencional. Este proceso fue realizado en época de invierno a una temperatura ambiente de 18°C.

Tabla 2. Técnica de curtido convencional en fulón industrial

Proceso	Tiempo	Productos	%	pH	T °C
Piquelado	10'	Agua	66	3	18
		Sal	6,5		
	30'	Ác. fórmico (1:10)	0,7	5	
	60'	Ác. sulfúrico(1:10)	1,1		

Curtido	90'	Sulfato de Cromo	6	3,5	18
		Agua	105		
	6 h	Dolomita	1,1		
		Nastasim AS	0,2		

Nota: El porcentaje expresado en la tabla se refiere al porcentaje de insumos químicos en relación al peso de la piel procesada.

Un problema que presentan las curtiembre consideradas MyPEs en la ciudad de Cochabamba, es la poca estandarización de sus procesos, principalmente en el uso del agua, por ello el porcentaje del agua expresado en la tabla 2 es un estimado calculado por medición geométrica de los contenedores del agua usada en el proceso.

3.4 Técnica de curtido de napa con alto agotamiento de Cromo

El proceso de alto agotamiento de cromo planteado, fue una optimización del proceso propuesto por José M. Morera (tabla 3). Para optimizar el proceso de curtido con alto agotamiento de Cromo y adecuarlo a las condiciones de una curtiembre tradicional, se realizaron 5 pruebas en fulón convencional de prueba (técnicas a, b, c, d y e), cada una ajustando o añadiendo una herramienta de alto agotamiento de Cromo. Se comprobó la optimización de este proceso a través de pruebas físicas y químicas realizadas al cuero obtenido de cada una de ellas.

Tabla 3. Descripción del proceso de curtido de napa con alto agotamiento de cromo según Josep M. Morera, aplicado a la curtiembre CURMA S.R.L.

Proceso	Tiempo	Insumos	%	pH	T°C
Piquelado	15'	Sal	1,5	2,5	Aumento gradual de temperatura
	30'	Ác. Fórmico (1:10)	0,5		
	60'	Ác. Sulfúrico (1:10)	0,5		
Curtido	2 h	Sulfato básico de cromo 33°Sch	3%	3,8	55°C
		Sulfato básico de cromo 66°Sch	3,5%		
	4 h	MgO	0,15		

Nota: El porcentaje expresado en la tabla se refiere al porcentaje de insumos químicos en relación al peso de la piel procesada. Fuente: (Morera J. , 2007)

La tabla 3 muestra la cantidad de insumos, tiempo, condiciones de pH y temperatura del proceso con alto agotamiento de cromo de José M. Morera. Se puede

destacar como herramienta de alto agotamiento de Cromo el incremento de la temperatura en la basificación.

3.5 Pruebas en fulón convencional de prueba

La metodología que se empleó para la implementación del proceso se basó en la modificación de los porcentajes y tiempos de los insumos utilizados, con el objetivo de optimizar los valores de pH y temperatura necesarios para el alto agotamiento de cromo, estas modificaciones fueron expresadas en técnicas de curtido realizadas en fulón de prueba de la empresa, hasta obtener la técnica con los parámetros deseados para la curtición de cromo con alto agotamiento de cromo, y posteriormente esta técnica fue aplicada a escala industrial, en el fulón de proceso 3.

3.5.1 Técnicas de alto agotamiento de cromo a temperatura constante

Las técnicas a y b fueron desarrolladas a temperatura ambiente puesto que el fulón de prueba es de 1 m de diámetro, por ello la caída de las pieles en el proceso es de esta altura, y no es la suficiente para generar un incremento de temperatura en el proceso

Tabla 4. Formulación de proceso con alto agotamiento de cromo sin baños, en fulón de prueba a temperatura constante.

Técnica a temperatura ambiente	Proceso	Tiempo (min)	pH	Temperatura (°C)	Insumos (% sobre el peso de piel)									
					Agua	Sulfato de Amonio	Rohapon	Lopalin CL	Sal	Ácido fórmico 1:10	Ácido sulfúrico 1:10	Cromeno	Sulfato de cromo	MgO
a)	Lavado	10	11	18	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Desencalado	90			-	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Purgado	60	8	45	50	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
		30		30	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-
	Lavado	10		18	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Piquelado	15	3	22	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-
		30			-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
		60			-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-
	Curtido	90	3,5	22	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-
		240												0,15
b)	Lavado	10	11	18	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Desencalado	30			-	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Purgado	60	8	45	50	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-

T=30°C	30		30	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-
Lavado	10		18	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Piquelado	15	4	22	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-
	30			-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
	60			-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-
Curtido	90	5	22	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-
	240												0,15

Las pruebas fueron controladas desde el proceso de desencalado. La prueba “a” fue la aplicación del proceso de curtido de José Morera, se modificó los porcentajes de ácidos para llegar al pH de piquelado adecuado. La técnica “b” se diferencia por el agente enmascarante Cromeno XP. Este enmascarante trabaja a pH elevado en relación al ácido sulfúrico, puesto que es una mezcla de ácidos orgánicos.

3.5.2 Técnica de curtido con alto agotamiento de cromo, con recuperación del agua de piquelado a temperatura ambiente.

Esta técnica, tiene como método de agotamiento de cromo, la recuperación del agua ácida del piquelado.

Tabla 5. Formulación de proceso con alto agotamiento de cromo, con recuperación del agua de piquelado en fulón de prueba a temperatura constante.

[illegible]

		240												0,1 5
d)	Lavado	10	11	18	5 0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Desencalado	30			-	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Purgado	60	8	45	5 0	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
		30		30	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-
	Lavado	10			5 0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Piquelado (escurrir)	15	2,5	20	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-
		30			-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
		30			-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-
		60			-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
	Curtido	90	3,7	20	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-
		240												0,5

Las técnicas (c) y (d) utilizan como herramientas de alto agotamiento de cromo la recuperación de agua ácida de piquelado. La técnica (d) se diferencia por el aumento de la basicidad en el proceso.

3.5.3 Técnica de curtido con alto agotamiento de cromo, con recuperación del agua de piquelado e incremento de temperatura.

Esta técnica mantuvo la misma metodología empleada en la técnica de curtido con alto agotamiento de cromo, con recuperación del agua de piquelado a temperatura ambiente.

Como herramienta de alto agotamiento de cromo, en el basificado del proceso de curtido se añadió agua caliente, para simular un aumento de temperatura en el proceso.

Tabla 6. Formulación de proceso con alto agotamiento de cromo sin baños, con recuperación del agua de piquelado en fulón de prueba con incremento de temperatura

Técnica con incremento de la temperatura	Proceso	Tiempo (min)	pH	Temperatura (°C)	Insumos (% sobre el peso de piel)									
					Agua	Sulfato de Amonio	Rohapon	Lopalin CL	Sal	Ácido fórmico 1:10	Ácido sulfúrico 1:10	Cromeno XP	Sulfato de cromo	MgO
e)	Lavado	10	11	18	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Desencalado	30			-	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Purgado	60	8	45	50	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
	T=30°C	30		30	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-
	Lavado	10			50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Piquelado	15	2,8	20	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-
	(escurrir)	30			-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-
		30			-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
		60			-	-	-	-	-	-	1	-	-	-

[illegible]

La técnica (e) utiliza como herramientas de alto agotamiento, el bajo contenido de sal en su proceso, la recuperación de agua ácida de piquelado, el aumento gradual de la basicidad y el incremento de la temperatura en el proceso.

En la siguiente tabla se muestran las herramientas de alto agotamiento utilizadas en cada técnica de proceso:

Tabla 7. Herramientas de alto agotamiento de cromo empleadas en cada técnica de proceso de curtido

Técnicas	Métodos de alto agotamiento de cromo					
	Sin baño	Bajo contenido de sal	Uso de agente enmascarante	Recuperación del agua de piquelado	Aumento de basicidad	Incremento de la temperatura en el basificado
(a)						
(b)						
(c)						
(d)						
(e)						

La técnica que presentó mejores resultados después de realizar las pruebas físicas y químicas de calidad al cuero obtenido del curtido (conocido como wetblue), fue la técnica (e), por lo tanto la misma fue aplicada en fulón industrial convencional.

3.6 Método de curtido con alto agotamiento de cromo en el fulón de proceso 3.

La técnica con alto agotamiento de Cromo que se empleó en fulón de proceso de 9rpm con un diámetro de 3 metros, fue la técnica (e); esta se realizó sin baño, se obtuvo una cantidad de efluente de curtido, proveniente del agua remanente de los anteriores procesos y del agua caliente añadida en la basificación para el agotamiento de Cromo.

Las herramientas para el agotamiento de Cromo que este proceso utilizó fueron las siguientes:

- Curtido sin baño: la concentración de sal de Cromo aumenta y es incorporada más fácilmente al interior de la piel por la acción mecánica del fulón.
- Disminución del porcentaje de sal en el curtido: Para evitar la dificultad el acceso a los grupos reactivos, por parte de la sal de Cromo.
- Escurrido del agua de piquelado; a un pH entre 2,5-3, los iones disueltos en el baño son eliminados junto a este, la concentración del Cromo aumenta, y al mantenerse el pH de la piel ácido, los grupos ionizables de la piel se encuentran reactivos y el agotamiento del Cromo acontece. (Adzet, 1985)
- Incremento gradual de la basicidad de una manera lenta y uniforme sin saltos bruscos que puedan precipitar el Cromo antes de tiempo. (Adzet, 1985)
- Incremento de la temperatura en la etapa de basificado con el fin de incrementar la hidrólisis de la sal de Cromo y así incrementar la fijación de la misma.

Tabla 8. Técnica “e” de curtido de napa con alto agotamiento de Cromo en fulón de proceso “3”

Proceso	Tiempo	Productos	%	pH		T°C
Piquelado	10'	Sal	1,5	2,5		20
	30'	Ác. Fórmico (1:10)	0,3			
	30'	Ác. Fórmico (1:10)	0,5			30
	60'	Ác. Sulfúrico (1:10)	1			40
Curtido	90'	Sulfato de Cromo	6	Piel	Baño	40
	2 h	Agua	20	3,8	3	70
		Cromeno FB	0,25			49
	2 h	Cromeno FB	0,25			49

Una vez que el Cromo penetró la piel, no importó si la cantidad de basificante fue excesiva.

3.7 Control de calidad y eficiencia de las pruebas realizadas de curtido

La optimización de la técnica de curtido con alto agotamiento de Cromo fue comprobada con pruebas de calidad, que se dividen en ensayos físicos y químicos tanto para el cuero recurtido (cuero que pasan por un proceso químico más que es el recurtido) y para el cuero wetblue (producto del proceso de curtido).

La eficiencia del proceso se corroboró con la medición del agua efluente recuperado y el análisis del Cromo total presente; también con la comparación del tiempo necesario de proceso y con la evaluación financiera del mismo.

4 Resultados

A continuación se expresan los resultados de los ensayos de cromo total, tanto en los efluentes como el absorbido en el cuero; los resultados de calidad (tanto físicos y químicos) y el análisis financiero del proceso.

4.1 Análisis de Cromo en los efluentes

Con las muestras analizadas del licor de Cromo en boca de fulón y del efluente después de tratamiento realizado a escala de laboratorio, se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 9. Resultados de los ensayos de Cromo total del agua de Cromo antes y después de tratamiento de la prueba de curtido con alto agotamiento y de curtido convencional.

Proceso de curtido	Concentración de Cromo ^(a) [mgCr/L]	Cantidad de Cromo ^(a) [g/ Ton piel]	Concentración de Cromo ^(b) [mgCr/L]	Cantidad de Cromo ^(b) [g/ Ton piel]
NORMA	≤15 mg Cr/L.			
Convencional	762,37	950	6,913	8,64
Con alto agotamiento de Cromo	155,22	23	1,249	0,18

(a): Boca de fulón

(b): Después de tratamiento

En la tabla 9 se puede observar que el curtido convencional genera licores 5 veces más concentrado que el proceso con alto agotamiento, además que genera 8 veces más efluente.

4.2 Ensayos físicos al cuero recurtido

El cuero al que se realizó estas pruebas físicas, pasa por un proceso químico después del curtido llamado recurtido. Estos ensayos son realizados en laboratorios específicos para determinar la calidad del cuero, los ensayos son: resistencia a la rotura, porcentaje de elongación, resistencia al desgarre simple y doble, rotura y estallido de flor.

Los parámetros de estos ensayos físicos son normados por la IUP (International Union Physical Test)

Tabla 10. Ensayos físicos de cuero recurtido de napa vestimenta

Tipo de ensayos físicos						
	Resistencia a la rotura [N/mm ²]	% De Elongación	Resistencia al desgarre simple [N/mm]	Resistencia al desgarre doble [N/mm]	Rotura de flor [mm]	Estallido de flor [mm]
Norma	≥12	≤60	≥20	≥98	≥7	≥10
Curtido convencional	11,38 ^{±0,8}	80,80 ^{±5,6}	19,79 ^{±2,7}	32,72 ^{±3,2}	11,11 ^{±0,6}	12,38 ^{±0,6}
Curtido con alto agotamiento de Cromo	12,09 ^{±1,1}	54,13 ^{±5,1}	22,68 ^{±3,5}	39,35 ^{±6,5}	11,79 ^{±1,5}	13,23 ^{±1,4}

En la tabla 10 se puede observar que el proceso convencional tiene valores fuera de la norma en resistencia a la rotura, porcentaje de elongación, desgarre simple y doble. Los resultados obtenidos con el proceso de alto agotamiento de Cromo son similares o superiores a los obtenidos con el proceso convencional.

4.3 Ensayos químicos al cuero recurtido

El ensayo químico realizado fue la medición de pH del cuero normado por la IUC (International Union Chemical Test)

Tabla 11. Resultados de ensayos de determinación de pH e índice de diferencia

Proceso de curtido	pH	pH diferencial	Índice de diferencia
Norma	≥3,5		≤0,7
Proceso convencional	3,91	4,51	0,6
Proceso con alto Agotamiento de Cromo	3,84	4,36	0,52

Los valores de índice de referencia mayores a 0,7, indican que hay la presencia de ácidos o bases fuertes y una ausencia de sales reguladoras. (Gomez & Medina, 1986).

El proceso con alto agotamiento de cromo presenta resultados similares al proceso convencional.

4.4 Ensayo físico al cuero wetblue

El cuero wetblue es producto del proceso de curtido, la prueba física que se realiza es la retracción, esta determina si la absorción de Cromo en el proceso de Curtido fue la adecuada. Si la retracción es mayor al 2% hubo una mala curtición. Este parámetro es normado por la IUP (International Union Physical Test)

Tabla 12. Resultados de ensayos de determinación de retracción de los cueros wetblue de las pruebas de curtido realizadas.

Proceso de curtido	% De retracción			Promedio
	(a)	(b)	(c)	Norma $\leq 2\%$
Convencional 2 en fulón de pruebas	2	2	1	1,67
Prueba de la técnica "e" en fulón de proceso "3"	0	0	0	0

(a): Prueba 1; (b): Prueba 2; (c): Prueba 3.

La tabla 12 nos muestra que los valores de porcentaje de retracción para el wetblue convencional, son muy elevados e incluso no cumplen la norma. Esto debido a una mala absorción de Cromo en su curtido.

4.5 Ensayo químico al cuero wetblue

La prueba química que se realiza es la determinación de Cromo total en el wetblue. Este parámetro es normado por la IUC (International Union Chemical Test)

Tabla 13. Resultados de los ensayos de determinación de Cromo total en los cueros wetblue de las pruebas de curtido realizadas.

Proceso de curtido	% de Cromo en el cuero
Norma en peso seco $\geq 3,25$	
Proceso convencional	2,647
Proceso con alto agotamiento de Cromo	3,618

En la tabla 13 se puede observar que con el método de alto agotamiento de Cromo se obtiene un cuero wetblue con mayor porcentaje de Cromo en el cuero, esta prueba respalda al ensayo de retracción de wetblue.

Las propiedades de calidad de cuero dependen de la absorción de Cromo en el cuero wetblue.

4.6 Evaluación financiera

La curtiembre CURMA S.R.L., representante de las curtiembres tradicionales de la ciudad de Cochabamba, tiene una capacidad productiva de 900 piezas de napa mes con un peso promedio de kg 10 por pieza, para el respectivo cálculo de costos se tomó como base kg 9000 piel en tripa por mes.

Para el proceso convencional se realizó el cálculo de la cantidad de sal de Cromo necesaria para igualar la absorción de cromo realizada con el proceso con alto agotamiento de Cromo.

Tabla 14.Costo total de insumos empleados

Insumo	Costo Unitario Bs./kg	Curtido Convencional Bs./Mes	Curtido Con Alto Agotamiento De Cromo Bs./Mes
Sulfato De Amonio	6	540	1.620
Bisulfato De Sodio	11,5	828	0
Rohapon	13,3	239,4	239,4
Lopalin Cl	28	756	756
Sal	2,9	1.696,5	391,5
Ácido Fórmico	8,3	522,9	597,6
Ácido Sulfúrico	3,2	316,8	288
Cuirextan BS	13,5	10.129	7.290
Dolomita	4,8	475,2	0
Nastabim AS	20,8	374,4	0
Cromeno FB	16,5	0	742,5
Agua	13 Bs./M	823,68	301,86
Total		16.701,88	12.226,86

El costo de producción de la técnica de curtido propuesta genera un ahorro de Bs. 4.475,02.-

Los costos de insumos para el tratamiento de efluentes, dependieron directamente de la cantidad necesaria de cal para precipitar el Cromo. El costo de este agente precipitante para cada proceso se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 15. Cantidad mensual de agua de curtido para el tratamiento.

Proceso	Cal (kg./mes)	Costo unitario (Bs./kg)	Costo total (Bs./mes)
Curtido convencional	78,61	1,3	102,19
Curtido con alto agotamiento de Cromo	9,18	1,3	11,93
Diferencia	69,43		90,26

El proceso con alto agotamiento de Cromo genera un ahorro de 90,26 Bs./mes en tratamiento de aguas residuales.

En la tabla 16 se presenta el consumo de energía del proceso de curtido para ambos procesos, en base a la potencia del motor del fulón de proceso “3” (15 Hp) y a la cantidad de procesos de curtido de napa realizada (8 procesos/mes).

Tabla 16. Consumo de energía eléctrica para el proceso de curtido.

Proceso	Potencia [kW]	Tiempo [h]	Consumo [kWh/mes]	Costo unitario Bs./kWh	Costo total Bs./mes
Curtido convencional	11,1855	13,67	1223,25	1,4	1712,50
Curtido con alto agotamiento de Cromo	11,1855	6,33	566,43	1,4	793
Diferencia		7,34	656,82		919,5

Este resultado muestra que existe un ahorro energético con el proceso de alto agotamiento de Cromo, ya que el proceso demanda menos tiempo.

Tabla 17. Costo total del proceso de curtido

Ítem	Curtido Convencional (Bs/Mes)	Curtido Con Alto Agotamiento De Cromo (Bs/Mes)
Insumos Para El Curtido	16.701,88	12.226,86
Insumos Químicos Para El Tratamiento De Agua	102,19	11,93

Costo De Insumo De Energía Eléctrica	1712,50	793
Total	18.516,57	13.031,79

El proceso con alto agotamiento de cromo genera un ahorro de aproximadamente 30% respecto al proceso convencional.

5 Análisis y discusión

Los cueros resultantes del proceso de alto agotamiento de Cromo presentaron características físicas y químicas superiores que el cuero curtido con el proceso convencional.

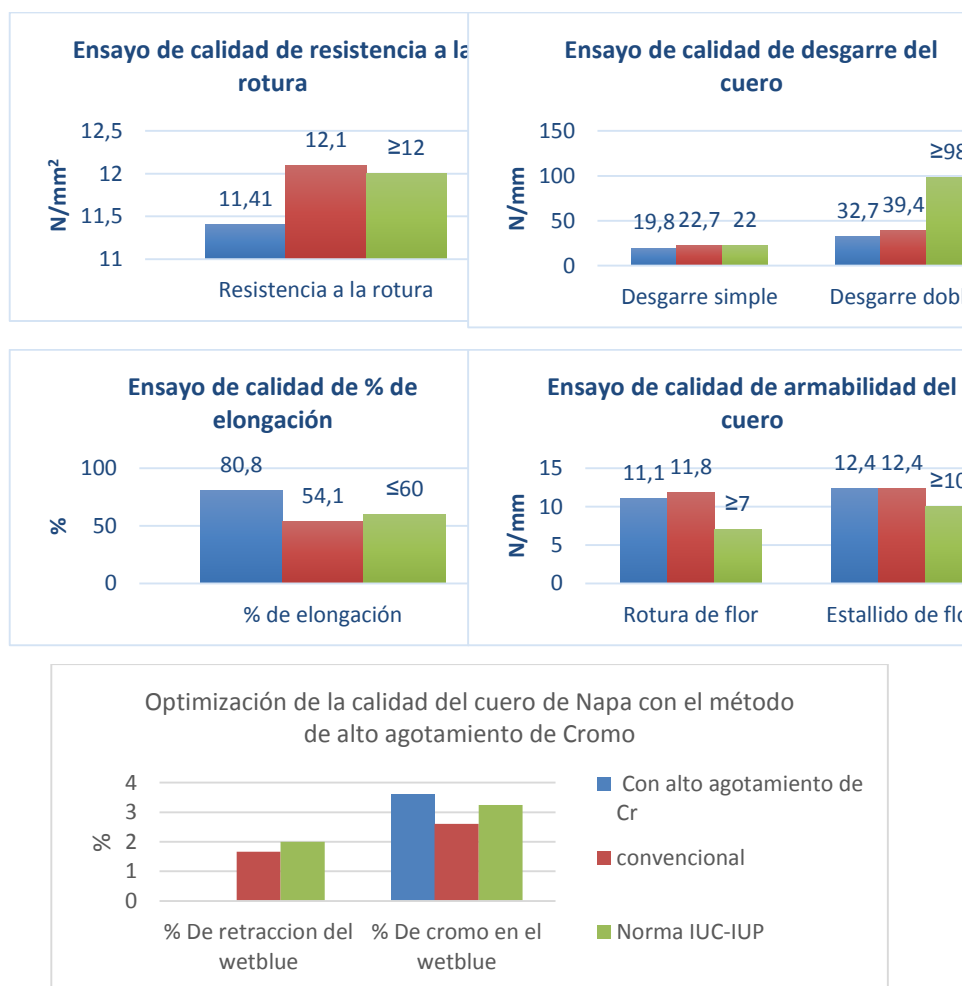


Figura 2: Optimización de la calidad del cuero de napa con el método de alto agotamiento de Cromo, pruebas físicas y químicas.

Se obtuvo un resultado significativamente diferente cuando se analizó el Cromo absorbido por la piel. Estos resultados están relacionados con la absorción de cromo en las pieles.

El ensayo de rotura y estallido de flor no dependen del proceso de curtido.

El pH del cuero de ambos procesos fue similar, el trabajar sin baño no causó daños en la piel, puesto que había el peligro que por anudamiento de pieles existiera un desprendimiento de la capa flor.

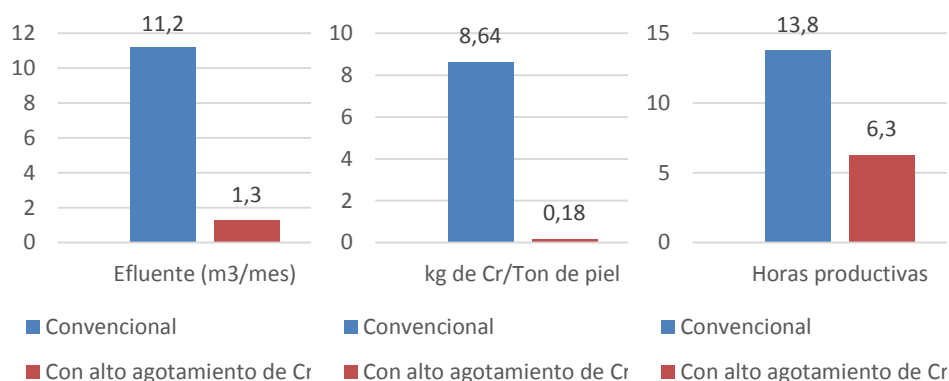


Figura 3: Sustentabilidad del proceso de curtido con alto agotamiento de Cromo.

Dado que el porcentaje de Cromo en los dos tipos de curtido es el mismo, con el proceso de alto agotamiento de Cromo redujo el Cromo residual obtenido en el efluente del proceso, como se muestra en la figura 3.

Este proceso redujo considerablemente el volumen de efluentes generado, impactando positivamente al medio ambiente y a la salud de los obreros de la empresa.

En la figuras 4 se puede observar la diferencia desde el punto de vista ambiental.

La figura 4 a) muestra una piscina llena de licores de Cromo, a diferencia de la figura 4 b), donde prácticamente no se observa rastros considerables del mismo.

Con este proceso se podrá aumentar la producción de wetblue en la empresa, dado que el tiempo de producción de wetblue por este método, es la mitad que el tiempo empleado en el proceso convencional, por lo tanto la producción se podrá duplicar.

Finalmente el proceso con alto agotamiento de Cromo estudiado genera una ganancia de 5.484,78 Bs./mes.



a)

b)

Figura 4: a) Cueros wetblue de napa descargados después del proceso convencional de curtido, b) Cueros wetblue de napa descargados después del proceso con alto agotamiento de Cromo

6 Conclusiones

Los resultados obtenidos con el proceso de alto agotamiento de Cromo, nos permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- Al realizar el proceso sin baño se contó con poca cantidad de agua, por lo cual se disminuyó la cantidad de sal (NaCl) para llegar a la concentración ideal.
- El fulón convencional no es apto para el proceso sin baños por no contener un flujo que ayude con el movimiento de las pieles, la temperatura no se incrementa como lo haría en un fulón cangilón. Para llegar a condiciones de un fulón cangilón en el mismo, se debe trabajar con remanentes de agua e incrementar la temperatura por adición de un porcentaje de agua caliente.
- El pH mínimo de piquelado para una buena absorción de cromo en la piel es de 2,5.
- El basificado en el proceso de las pieles ayuda a la formación de complejos del Cromo y a la fijación de los mismos al interior.
- El aumento de temperatura por la acción mecánica y adición de agua caliente en dos tomas junto al basificante en el fulón fue ideal.

Tomando los controles necesarios (medición de pH, temperatura y control con cortes en la piel), se puede realizar un proceso con alto agotamiento de Cromo en

fulón tradicional, usando los mismos insumos químicos que los que se utilizan en un proceso convencional.

Este proceso es eficiente, sustentable y al alcance de todas las curtiembre consideradas MyP's de la ciudad de Cochabamba.

Bibliografía

- [1] Adzet, J. M. (1985). *Química técnica de tenería*. Barcelona: Romanya/Valls.
- [2] Colágeno MD. (21 de enero de 2016). *www.colagenomd.com*. Obtenido de <http://www.colagenomd.com/fibras-de-colageno/>
- [3] CPTS. (2005). *Guía técnica de producción más limpia para curtiembres Bolivia*.
- [4] Cuaronet.com. (15 de julio de 2016). *www.cuaronet.com*. Obtenido de <http://www.cuaronet.com/tecnica/tipospieles.htm>
- [5] Frendrup, W. (1999). *Practical possibilities for cleaner production in leather processing*. Danish Technological Institute/Environmental technology.
- [6] Indigo química. (30 de junio de 2016). *www.indigoquimica.es*. Obtenido de <http://indigoquimica.net/pdf/biblioteca/enciclopedia>
- [7] Lenntech B.V. (30 de junio de 2016). *lenntech.es*. Obtenido de <http://www.lenntech.es/metales-pesados.htm>
- [8] Mañaz, J. M. (21 de enero de 2016). *www.ehu.es*. Obtenido de <http://www.ehu.eus/biomoleculas/lipidos/lipid33.htm>
- [9] MK Química de Brasil Ltda. (2005). *Manual de aplicación para productos de cuero*. Rio Grande Do Sul: MK.
- [10] Morera, J., Bacardit, A., Ollé, L., Bartolí, E., & Borrás, M. D. (2007). Minimization of the environmental impact of chrome tanning: A new process with high chrome exhaustion. En CHEMOSPHERE, Vol. 69,1,1728-1733.
- [11] NEOCITEC. (8 de julio de 2016). *www.neocitec.com*. Obtenido de <http://www.neocitec.com.mx/indice.asp.html>
- [12] Orhon, D. B. (15 de enero de 2009). *Industrial Wastewater Treatment by Activated Sludge*. Obtenido de [app.knovel.com](http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIWTAS001/industrial-wastewater/industrial-wastewater): <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIWTAS001/industrial-wastewater/industrial-wastewater>
- [13] Ram Chandra, R. N. (2010). Bacterial diversity, organic pollutants and their metabolites in two aeration lagoons of common effluent treatment plant (CETP) during the degradation and detoxification of tannery wastewater. *Bioresource Technology*, 2333-2341.

- [14] Rodier, J. (1998). *Análisis de aguas*. Barcelona: Ediciones Omega, S.A.
- [15] Salas, G. (2005). Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento de agua residual de una curtiembre. *Rev. Per. Quím. Ing. Quím. Vol. 8 N.º 1, 3*.
- [16] Shamrock water treatment S.A. (20 de enero de 2015). *www.members.tripod.com*.
Obtenido de
http://members.tripod.com/london_job/trabajoseninglaterra/id29.html
- [17] Universidad Nacional de Colombia. (21 de enero de 2016).
www.virtual.unal.edu.co. Obtenido de
http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000024/lecciones/cap01/01_01_13_14.html
- [18] V.J. Sundar, J. R. (2002). Cleaner chrome tanning — emerging options.
Journal of Cleaner Production 10, 2,3.
- [19] Vega, J. C. (1997). *Manejo de residuos de la industria química y afín*. Santiago, Chile: Universidad Católica de Chile.