



Proyecto Final de Ingeniería Industrial

Reconversión industrial de curtiembres ubicadas en la Cuenca Matanza-Riachuelo

Alumnos:

Abello Navas, Paula	48015
Dougall, Andrés	48690
Mandl, Jérica	48042
Sessa, Pablo	48682

Tutor:
Redelico, Francisco

Fecha:

2012

Índice

ÍNDICE.....	1
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	5
RESUMEN EJECUTIVO	7
INTRODUCCIÓN	9
MARCO TEÓRICO	11
1. EL PROYECTO	11
(a) <i>Objetivos</i>	11
CONTEXTO	13
1. LA CUENCA MATANZA-RIACHUELO	13
ESTÁNDARES DE LA INDUSTRIA DEL CUERO.....	17
1. ARGENTINA.....	18
2. EUROPA	20
(a) <i>Niveles máximos permitidos</i>	22
(i) Umbrales de emisión de ciertos contaminantes en Europa	23
PROCESO PRODUCTIVO	25
1. RIBERA.....	25
2. CURTIDO	30
3. POST-CURTIDO	32
(a) <i>Escurrido/exprimido</i>	32
(b) <i>Rebajado</i>	32
(c) <i>Neutralización</i>	32
(d) <i>Recurtido</i>	32
(e) <i>Teñido</i>	33
(f) <i>Engrasado</i>	33
(g) <i>Secado al vacío</i>	33
4. ACONDICIONAMIENTO DEL CUERO	34
TRATAMIENTO DE EFLUENTES	37
1. RESIDUOS LÍQUIDOS	40
(a) <i>Tratamiento Físico-Químico</i>	40
(i) Planta de recuperación de Cromo	43
(ii) Pileta de oxidación de sulfuros	45
(b) <i>Tratamiento Biológico</i>	45
2. RESIDUOS SÓLIDOS.....	47
(a) <i>Pelos</i>	48
(b) <i>Barros Activados</i>	48
3. RESIDUOS GASEOSOS	50
PLAN TÉCNICO, ECONÓMICO Y FINANCIERO DE RECONVERSIÓN INDUSTRIAL.....	53
1. MEJORAS EN LA SUSTITUCIÓN DE INSUMOS QUÍMICOS	54

(a)	<i>Principales productos químicos utilizados en los procesos</i>	54
(i)	Remojo.....	54
(ii)	Pelambre.....	54
(iii)	Desencalado.....	55
(iv)	Purga.....	56
(v)	Desengrase	56
(vi)	Piquelado	57
(vii)	Curtido	57
(viii)	Acondicionamiento del cuero wet-blue	57
(ix)	Recurtido, Teñido, Engrase	58
(b)	<i>Características e impacto ambiental de los químicos utilizados</i>	58
(i)	Sales	58
(ii)	Sulfuros	59
(iii)	Nitrógenos.....	59
(iv)	Sustancias de Curtido.....	59
(v)	Solventes Orgánicos.....	60
(vi)	Surfactantes o Tensoactivos	60
(vii)	Biocidas	60
(c)	<i>Sustancias a sustituir</i>	61
(i)	Sustitución de Tensoactivos.....	61
(ii)	Sustitución de compuestos orgánicos halogenados	61
(iii)	Sustitución de aglutinantes y agentes de reticulación.....	61
(iv)	Sustitución de Biocidas	62
(v)	Sustitución de cloruro de sodio por cloruro de potasio.....	62
(vi)	Sustitución de Sulfuros.....	62
(vii)	Sustitución de amonio	63
(viii)	Curtido Blanco o "wet-white"	63
2.	MEJORAS EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN	64
(a)	<i>Salado del Cuero</i>	64
(i)	Recuperación y reducción del consumo de sal previo al remojo.....	64
(b)	<i>Remojo</i>	65
(i)	Reciclaje de los baños residuales de remojo.....	65
(c)	<i>Descarnado</i>	66
(i)	Predescarnado	66
(d)	<i>Pelambre</i>	68
(i)	Control de las variables del pelambre.....	68
(ii)	Reciclaje de los baños residuales del pelambre y de sus lavados	69
(iii)	Pelambre sin destrucción del pelo y reducción del consumo de sulfuro	70
(iv)	Control de calidad de la cal en el pelambre	73
(e)	<i>Desencalado y Purga</i>	74
(i)	Desencalado con dióxido de carbono (CO ₂).....	74
(f)	<i>Piquelado y curtido</i>	76
(i)	Optimización de los parámetros del curtido al cromo.....	76
(ii)	Reciclaje de los baños residuales del curtido al cromo.....	77
(g)	<i>Post-curtido del cuero</i>	79
(i)	Neutralización y recurtido.....	80
(ii)	Teñido	80
(iii)	Engrasado.....	81
(iv)	Secado.....	81
3.	MEJORAS EN EL TRATAMIENTO DE DESECHOS	82
(a)	<i>Efluentes Líquidos</i>	83
(i)	Compuestos de Azufre.....	83
(ii)	Cromo disuelto.....	84
(b)	<i>Efluentes Sólidos</i>	87

(i) Sólidos suspendidos	87
(ii) Cromo precipitado	88
(iii) Sales	90
(iv) Desechos patógenos	90
(v) Sulfuros	90
(vi) Otros	92
(c) Efluentes Gaseosos	92
(i) Compuestos de azufre	92
(ii) Compuestos de Amoníaco	96
ELECCIÓN DE ALTERNATIVAS	99
1. MÉTODO DE SELECCIÓN	99
2. ALTERNATIVAS PROPUESTAS	100
(a) <i>Insumos consumidos</i>	101
(i) Sustitución de cloruro de sodio por cloruro de potasio	101
(ii) Sustitución de Sulfuros por enzimas	101
(iii) Sustitución de amonio	102
(iv) Wet-white	102
(b) <i>Proceso de Producción</i>	103
(i) Predescarnado	104
(ii) Reciclaje de los baños residuales del curtido al cromo	104
(iii) Control de las variables del pelambre	104
(iv) Optimización de los parámetros del curtido al cromo	105
(v) Reciclaje de los baños residuales del pelambre y de sus lavados	105
(c) <i>Tratamiento de efluentes</i>	106
(i) Compuestos de azufre	108
(ii) Cromo disuelto	108
(iii) Cromo Precipitado	108
(iv) Sólidos Suspendidos	108
(v) Sulfuros	108
(vi) Compuestos de amoníaco	108
CONCLUSIÓN	109
BIBLIOGRAFÍA	111
1. EMPRESAS, ENTIDADES O AGENTES INVOLUCRADOS:	112
ANEXO	113
1. ARTÍCULO PERIODÍSTICO SOBRE NECESIDAD DE RECONVERSIÓN INDUSTRIAL	113
2. INFORME DE GREENPEACE – CUEROS TÓXICOS	115
(a) <i>Concentración de Metales y Metaloides en muestras de agua (En mg/L)</i>	115
(b) <i>Concentración de Metales y Metaloides en muestras de sedimentos</i>	116
(c) <i>Evolución de la concentración de metales y metaloides en el conducto pluvial Millán (En mg/L)</i>	117
3. MÉTODO DE REDISOLUCIÓN DEL CROMO	118

Índice de ilustraciones

ILUSTRACIÓN 1. LOCALIZACIÓN DE LA CUENCA MATANZA – RIACHUELO.....	13
ILUSTRACIÓN 2. FUENTE DE EFLUENTES POR TIPO DE INDUSTRIA.....	14
ILUSTRACIÓN 3: PIELES RECIBIDAS DEL MATADERO.	25
ILUSTRACIÓN 4: CLASIFICACIÓN DE PIELES.	26
ILUSTRACIÓN 5: PIELES EN LA LÍNEA.	26
ILUSTRACIÓN 6. CUEROS SALADOS EN STOCK.....	27
ILUSTRACIÓN 7. FULONES DE PELAMBRE.	27
ILUSTRACIÓN 8: DISPOSICIÓN DE PELOS	28
ILUSTRACIÓN 9: CARGA MANUAL DE COMPUESTOS QUÍMICOS EN LOS FULONES.	28
ILUSTRACIÓN 10. MÁQUINA DESCARNADORA	29
ILUSTRACIÓN 11. FULÓN CARGADO CON CUEROS.....	31
ILUSTRACIÓN 12. MÁQUINA REBAJADORA.	32
ILUSTRACIÓN 13. TEÑIDO Y RECURTIDO DE LOS CUEROS.	33
ILUSTRACIÓN 14: SECADO AL VACÍO.	34
ILUSTRACIÓN 15. PROCESO PRODUCTIVO	35
ILUSTRACIÓN 16. DESECHOS EN EL PROCESO PRODUCTIVO (1)	38
ILUSTRACIÓN 17. DESECHOS EN EL PROCESO PRODUCTIVO (2)	39
ILUSTRACIÓN 18 (A) Y (B). FILTROS ESTÁTICOS.....	41
ILUSTRACIÓN 19. TANQUE ECUALIZADOR (TE).....	42
ILUSTRACIÓN 20. SEDIMENTADOR PRIMARIO	43
ILUSTRACIÓN 21 (A) Y (B). PLANTA DE RECUPERACIÓN DE CROMO	44
ILUSTRACIÓN 22. LECHO PERCOLADOR.....	46
ILUSTRACIÓN 23. ALMACENAMIENTO DEL CLORO.	47
ILUSTRACIÓN 24. PILETA DE CLORACIÓN	47
ILUSTRACIÓN 25. SALIDA DE PELOS DESDE EL FULÓN.....	48
ILUSTRACIÓN 26. DESHIDRATADORA CENTRÍFUGA.....	50
ILUSTRACIÓN 27. BARROS SECOS LISTOS PARA ENVIAR AL CEAMSE	50
ILUSTRACIÓN 28. TRATAMIENTO DE EFLUENTES GASEOSOS.....	52
ILUSTRACIÓN 29. WET-BLUE CONPREDESCARNADO, CAL Y OPTIMIZACIÓN DE LA DIVIDIDORA.....	67
ILUSTRACIÓN 30. CAPAS DE LA PIEL.....	70
ILUSTRACIÓN 31. FULÓN CON SISTEMA DE EVACUACIÓN CONTINÚA DEL LÍQUIDO UTILIZADO EN PELAMBRE HAIR-SAVE	71
ILUSTRACIÓN 32. RECICLAJE DE LOS BAÑOS RESIDUALES DEL CURTIDO AL CROMO.	79
ILUSTRACIÓN 33. FILTRO GRANULAR	87
ILUSTRACIÓN 34. MICROTAMIZADOR	88
ILUSTRACIÓN 35. RESULTADOS DE ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE CROMO.....	89
ILUSTRACIÓN 36. PROCESO TÍPICO DE ABSORCIÓN QUÍMICA.....	94
ILUSTRACIÓN 37. TRATAMIENTO DE AIREACIÓN DE NITRÓGENO AMONIA CAL	96
ILUSTRACIÓN 38. MÉTODO POR ABSORCIÓN.....	97
ILUSTRACIÓN 39. GRÁFICO DE REDUCCIÓN DE CONTAMINACIÓN VS. VIABILIDAD CON RESPECTO A TODAS LAS ALTERNATIVAS	109

Índice de Tablas

TABLA 1. CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMITIDA DE SUSTANCIAS EN SUSPENSIÓN EN EL AIRE	19
TABLA 2. LÍMITES PERMITIDOS DE CONCENTRACIONES EN LOS EFLUENTES PARA ARGENTINA.....	20
TABLA 3. NIVELES MÁXIMOS PERMITIDOS.....	22
TABLA 4. UMBRAL DE EMISIÓN DE CIERTOS CONTAMINANTES.....	23
TABLA 5. CALIDAD DEL AIRE PROMEDIO EN DIFERENTES CURTIEMBRES	51
TABLA 6. CONSUMO DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES QUÍMICOS	58
TABLA 7. CONSECUENCIAS DE LOS DESECHOS	83
TABLA 8. GASTO EN ADITIVOS PARA LA PRECIPITACIÓN DEL CROMO	89
TABLA 9. MATRIZ DE ALTERNATIVAS DE INSUMOS	101
TABLA 10. MATRIZ DE ALTERNATIVAS DE PRODUCCIÓN.....	103
TABLA 11. MATRIZ DE ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTOS DE EFLUENTES	107
TABLA 12. CONCENTRACIÓN DE METALES Y METALOIDES EN AGUA	115
TABLA 13. CONCENTRACIÓN DE METALES Y METALOIDES EN SEDIMENTOS.....	116
TABLA 14. CONCENTRACIÓN DE METALES Y METALOIDES EN MUESTRAS DE AGUA	117

Resumen Ejecutivo

En el presente proyecto de investigación se propone demostrar la importancia de la necesidad de planes de disminución de los niveles de contaminación en Argentina. Para esto se demuestra el caso del sector curtiembre, que es el principal contaminante del Riachuelo, sobre todo en el área de La cuenca Riachuelo-Matanza donde se encuentran 250 curtiembres.

Con el objetivo de realizar un plan técnico, económico y financiero para la reconversión industrial de las curtiembres para alcanzar los estándares europeos, se estudió el proceso productivo, incluyendo el tratamiento de efluentes que se realiza actualmente en la mayoría de las empresas Argentinas. Luego se estudiaron los niveles de contaminación de los procesos hoy en día y se investigaron los estándares, tanto argentinos como europeos. A continuación se investigaron y propusieron diferentes alternativas para la sustitución de químicos, el proceso mismo y el tratamiento de desechos para alcanzar dichos estándares. Con estas alternativas se escogieron las que mayor importancia y efectividad generaban, con las que finalmente se realizó el estudio económico y financiero. Para el método de selección se ponderaron los beneficios ambientales, los económicos, la calidad del producto final y la dificultad de aplicación.

Como conclusión se obtuvo que las alternativas que mejor se adaptan a la reconversión para alcanzar los estándares europeos son:

Con respecto a la sustitución de químicos:

- Reemplazar el curtido de cromo por el método wet-white.

Con respecto al proceso de producción:

- Predescarnado
- Reciclaje de los baños residuales del curtido al cromo
- Control de las variables del pelambre
- Optimización de los parámetros del curtido al cromo
- Reciclaje de los baños del pelambre y de sus lavados.

Con respecto al tratamiento de desechos:

- Oxidación biológica con biofiltros percoladores para los compuestos de azufre.
- Intercambio iónico para el cromo disuelto.
- Tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para el cromo precipitado.
- Filtro con método granular para los sólidos suspendidos.
- Adición de cloro para el tratamiento de sulfuros.
- Absorción para el tratamiento de los compuestos de amoníaco.

Introducción

La actividad humana está destruyendo la capacidad de los ecosistemas para cumplir con sus funciones esenciales, deteriorando la calidad de vida y el desarrollo social. Debido a esto, el mundo se encamina hacia un déficit de agua potable, debiéndose principalmente al sobre-uso, contaminación y modificación de los hábitat acuáticos.

La industria del cuero es considerada como una actividad que genera contaminación de alta intensidad. En el mundo, el 80% de la industria utiliza Cromo III para el proceso de curtido, y debido a la alta toxicidad del mismo, se generan debates entre los representantes de las industrias y las autoridades sobre cómo regular la actividad.

En Argentina, las principales industrias del cuero se ubican en la Cuenca Matanza-Riachuelo. Es debido a la falta de conciencia ecológica por parte de las empresas que la misma es una de las cuencas de agua más contaminadas del mundo, alcanzando niveles críticos en los cursos medio y bajo del río.

Por otra parte, el cuero es un producto intermedio utilizado en varias industrias del consumo masivo desde zapatos, vestimenta, accesorios y tapizados de muebles. Es debido a su gran importancia en la generación de empleo que se debe evaluar la mejora de los procesos y buscar métodos sofisticados de tratamiento con el fin de que el desarrollo que genera la actividad sea sostenible en el tiempo.

Varias organizaciones en Argentina están incentivando a las empresas curtiembreras a reconvertir sus procesos para reducir los niveles contaminantes. Por ejemplo, en marzo del presente año Greenpeace realizó una intervención en una de las curtiembres ubicadas en el Riachuelo (ver anexo) ya que habían detectado presencia de sustancias químicas peligrosas, persistentes y bioacumulativas y altos niveles de metales pesados, como el cromo.

Marco teórico

En Octubre de 2003, la comisión europea determinó un nuevo marco regulatorio para las empresas que utilizan químicos. Bajo este nuevo sistema llamado REACH (registro, evaluación, autorización, y restricción del uso de químicos), las empresas que generan más de una tonelada anual de desechos químicos deben registrarse para ser controladas. Para permitir la operación, las empresas deben cumplir estas normas, sustituyendo la utilización de químicos muy tóxicos, realizar obras para el tratamiento de sustancias y mejorar los procesos para optimizar el uso de recursos.

Estas normas son exigidas por las organizaciones no gubernamentales en los países donde las reglamentaciones son más leves.

El objetivo del proyecto es sentar los parámetros y explicar los pasos a seguir para que la empresa cumpla la normativa europea de buenas prácticas medio ambientales.

1. El Proyecto

El presente proyecto consiste en realizar el plan técnico, económico y financiero para la reconversión industrial de **La Curtiembre**, con el fin de alcanzar los estándares europeos.

(a) Objetivos

- Relevamiento del proceso actual.
- Estudio de los niveles de contaminación con los procesos actuales.
- Investigación de alternativas y variaciones para adecuar ambientalmente el proceso para alcanzar los estándares europeos.
- Planeamiento de la reconversión industrial.
- Estudio de la disminución esperada en los índices de contaminación aplicada la reconversión industrial.
- Estudio económico-financiero para evaluar el impacto de la reconversión industrial.

Contexto

1. La Cuenca Matanza-Riachuelo

La cuenca está localizada en el noroeste de la provincia de Buenos Aires, comprendiendo parte de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y de los Municipios de Almirante Brown, Avellaneda, Cañuelas, Esteban Echeverría, General Las Heras, la Matanza, Lanús, Lomas de Zamora, Marcos Paz, Merlo y San Vicente.

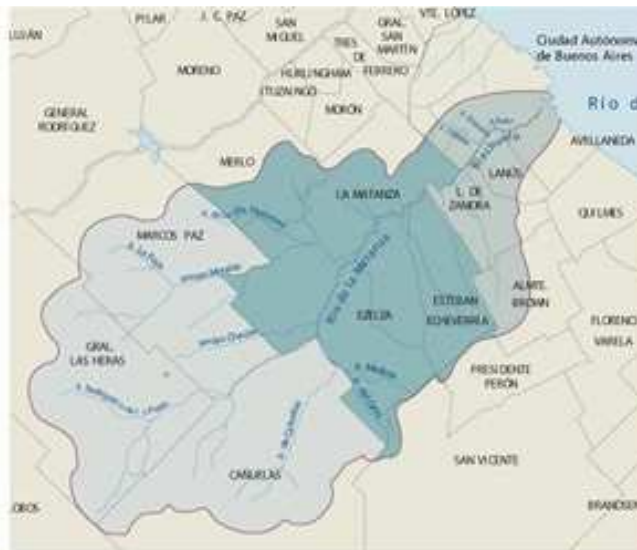


Ilustración 1. Localización de la Cuenca Matanza – Riachuelo.

En esta zona viven cerca de 5 millones de habitantes, de los cuales el 35% de la población no tiene agua potable y el 55% no posee cloacas. Actualmente, se estiman más de 20.000 industrias y de servicios establecidas en el territorio de la Cuenca.

La zona se caracteriza por tener inundaciones periódicas (debidas a las precipitaciones y sudestadas, bajas cotas de terrenos, desagües pluviales insuficientes y deficiente descarga de conductos troncales), altos niveles de contaminación (tanto industrial como domiciliario) y un incontrolado desarrollo urbano e industrial (debido a la proliferación de villas de emergencias y fuerte concentración de industrias y viviendas asentadas con planificación y ordenamiento deficientes). Hoy en día se vuelcan al río 368mil m³ de aguas servidas, y más de 88 mil m³ de residuos industriales¹. Esto provoca enfermedades tan variadas como peligrosas, incluyendo cáncer, cianosis, retraso mental, alteraciones neurológicas, abortos espontáneos, hepatitis, pérdida del olfato, dengue, leptospirosis y hantavirus.

El Riachuelo contiene concentraciones de mercurio, zinc, cromo y plomo 50 veces mayor a los niveles máximos permitidos. Esto se debe a la numerosa cantidad

¹ Fuente: Investigaciones especiales Clarín, El Riachuelo mata en silencio

de basurales (más de 100, incluyendo el relleno sanitario del CEAMSE), un polo petroquímico de casi 50 empresas y embarcaciones abandonadas.

Fuente de efluentes por tipo de industria

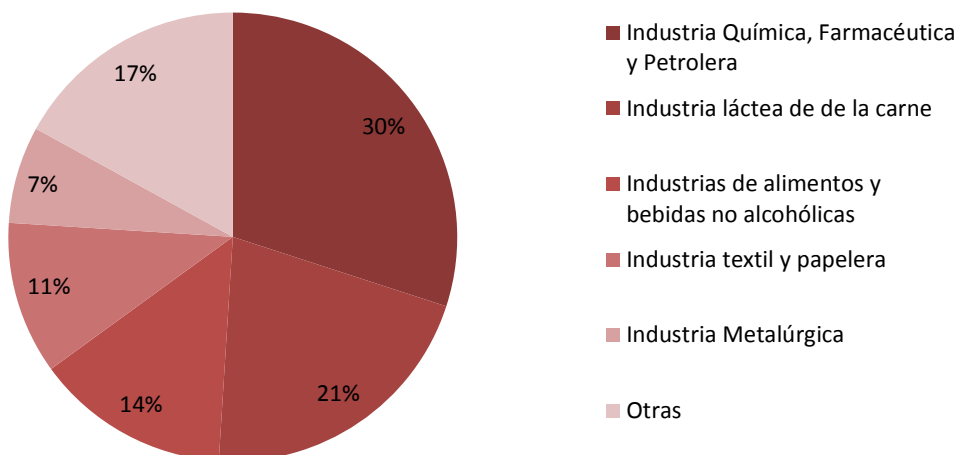


Ilustración 2. Fuente de efluentes por tipo de industria²

Informes de Greenpeace indican que las curtiembres son las responsables del 50% de los contaminantes de origen industrial de la cuenca en cuestión, con más de 251 establecimientos mayoritariamente ubicadas en el municipio de Lanús, seguida por los frigoríficos con más del 20%³.

“El sector curtiembre se desarrolla principalmente en el partido de Lanús, donde existen unos 200 establecimientos, especialmente en Valentín Alsina y Lanús Oeste”, cuenta el informe. Los efluentes son arrojados directamente a la red pluvial, por donde llegan al Riachuelo. En el desagüe del colector pluvial Millán, uno de los principales de Lanús, se encontraron “las más altas concentraciones de cromo en la cuenca, así como de otras sustancias que consumen el oxígeno del río y que son potencialmente tóxicas”, advierte el informe. “Greenpeace realizó su propio análisis de las descargas líquidas y los sedimentos en el sitio. Las muestras fueron analizadas en el laboratorio de Greenpeace de la Universidad de Exeter en Inglaterra. El cromo no sólo se halla en altas concentraciones en el efluente, sino que los sedimentos revelaron una concentración diez veces mayor a los valores naturales. Esto revela que se trata de un aporte continuo de cromo” que, especialmente en su presentación hexavalente, “es altamente tóxico aun en concentraciones bajas” y “un conocido carcinógeno”, tal como recuerda el informe de Greenpeace (Ver anexo).

² Fuente: ACUMAR (Autoridad de Cuenca Matanza-Riachuelo)

³ Fuente: Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (2006)

Debido a estos temas, en 2004 un grupo de vecinos demandó al Estado Nacional, la Provincia de Buenos Aires, al Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires y a 44 empresas por daños y perjuicios sufridos. Consecuentemente, en 2008 la Corte Suprema de Justicia de la Nación dictó un fallo histórico por el cual ordenó al Estado Nacional, a la Provincia y a la Ciudad a sanear la cuenca del Riachuelo.

La Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo (ACUMAR) se encarga de promover la reconversión industrial de las empresas en el área. Para ello impulsó el “Plan Producción Limpia para Todos” que ayuda a las PyMEs radicadas sobre la cuenca Matanza-Riachuelo, para que puedan reconvertir sus procesos productivos, utilizando tecnologías limpias y de esta manera poder mitigar el impacto ambiental negativo y adaptarse a las nuevas normas. Para ello otorga aportes no reembolsables de hasta \$100.000 a micro, pequeñas y medianas empresas para reconvertir sus procesos productivos.

Estándares de la industria del cuero

La necesidad a nivel mundial de desarrollar registros de emisiones de contaminantes se ha manifestado en numerosos acuerdos y convenios internacionales en los que se destaca la importancia de que los gobiernos se comprometan a brindar información ambiental a la sociedad e implementar programas de difusión pública para reducir los riesgos ambientales.

El primer país en crear una base de datos de emisiones de sustancias tóxicas disponible al público fue Estados Unidos cuando, en 1984 puso en marcha el Inventario de Emisiones de Tóxicos (TRI, por su sigla en inglés). El inventario se estableció tras un incidente en un establecimiento de productos químicos en la India, que produjo una nube tóxica mortal ocasionando la muerte de miles de habitantes. Poco después, hubo otra grave emisión de químicos en una planta en Virginia Occidental, en Estados Unidos. Estos incidentes acentuaron las demandas de información sobre las sustancias químicas peligrosas que son liberadas al ambiente, y generaron la aparición de una progresiva demanda por conocer los niveles de mortalidad por cáncer vinculados a regiones industriales. Esto condujo a la aprobación de la Ley de Planificación de Emergencia y Derecho del Público, del cual el Inventario de Emisiones de Tóxicos (TRI, por su sigla en inglés), fue parte del paquete de medidas. Allí se publicaban buenas prácticas industriales, y hasta la fecha sigue siendo la base de datos más amplia a nivel mundial. En ella se publican la cantidad de desechos por área y por sector, tipo de contaminante, tendencias de disposiciones y usos⁴.

Otra de las iniciativas importantes fue la promovida por la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), para brindar apoyo a los gobiernos en la implementación de los Registros de Emisiones y Transferencias de contaminantes (RECT). Luego del desarrollo de un Manual Guía para Gobiernos sobre los RETC y una serie de talleres convocados por la OCDE para establecer los modelos a implementar, una coalición de países terminaron las negociaciones para crear un Protocolo vinculante sobre RETC.

Los países signatarios se han comprometido a establecer registros compatibles que informen las emisiones de contaminantes y las transferencias de una lista básica de 91 contaminantes en 65 sectores industriales distintos.

Para 2009, 20 países y la Unión Europea habían ratificado el Protocolo; el número de nuevos adherentes sigue creciendo. Son muchas las experiencias internacionales en torno a estos sistemas, existen programas RETC en la mayoría de los países pertenecientes a la OCDE tales como el programa TRI de Estados Unidos,

⁴Fuente: United States Environmental Protection Agency (www.epa.gov)

National Pollutant Release Inventory (NPRI)⁵ de Canadá, National Pollutant Inventory (NPI) de Australia⁶, RETC de México y de Chile.

Actualmente, el Instituto de las Naciones Unidas para la Formación y la Investigación (UNITAR), cuenta con un Programa de Registros de Emisiones y Transferencias de Contaminantes para brindar apoyo a los diferentes países que quieran implementar un RETC. Dicho organismo trabaja en cooperación con la OCDE, la Organización Mundial de la Salud (OMS), el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI), con el objetivo de que los países en vías de desarrollo introduzcan los RETC como una herramienta efectiva en su gestión ambiental. El Fondo para el Medio Ambiente Global (conocido como GEF por su sigla en inglés), la Agencia de Cooperación Japonesa (conocida como JICA por su sigla en inglés) y el Ministerio de Ambiente de Canadá, son otras de las entidades que han colaborado con la implementación de estos sistemas en diferentes partes del mundo.

1. Argentina

Si bien en el país no existen estándares claros sobre la emisión de efluentes, sí existen organizaciones que se encargan de demandar a las empresas a que reconviertan sus procesos industriales más allá de la normativa vigente. Esto se debe a que la misma resulta insuficiente.

En el marco de la campaña para la recomposición ambiental de la Cuenca Matanza Riachuelo, se creó la Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo, resolviendo en primer término los límites admisibles para descarga de efluentes líquidos. Estos límites se basan en función de un criterio de valor máximo de concentración por litro y no en base a la cantidad total de sustancias contaminantes (carga másica) vertidas en la cuenca en relación a la capacidad del cuerpo receptor, que en el caso del Riachuelo está ampliamente superada. Esta estimación es fundamental para evitar el deterioro de los cursos de agua respetando la capacidad de autodepuración de los mismos.

Por otra parte la resolución de ACUMAR no establece entre los parámetros a controlar muchas de las sustancias peligrosas conocidas como las TPB (tóxicas, persistentes y bioacumulativas), permitiendo que las industrias sigan descargando en los cursos de agua del Riachuelo sustancias altamente dañinas para la salud.

Quien controla actualmente la emisión de tóxicos en la ley Nacional 19.587 de higiene y seguridad en el trabajo, en donde se indican las concentraciones máximas

⁵ El NPRI legisla la disposición y transferencia para reciclaje de contaminantes en Canadá, identificando los contaminantes prioritarios, asesorando sobre el riesgo del manejo de químicos y desarrollando regulaciones para la reducción de desechos tóxicos. (Fuente: www.ec.gc.ca)

⁶ En Australia el programa NPI indica la emisión de sustancias emitidas al medio ambiente, para público conocimiento, de más de 4000 industrias (Fuente: www.npi.gov.au).

permisibles de sustancias. Expresamente hace referencia a las concentraciones máximas permitidas de sustancias en suspensión en el aire, divididos en concentraciones ponderadas en el tiempo y en cortos períodos de tiempo, indicando el efecto crítico que puede producir. Por ejemplo, se muestran algunas sustancias significativas para el proceso de las curtiembres:

Sustancia	CMP	CMP-CPT	Efectos críticos
Ácido fórmico	5 ppm	10 ppm	Irritación
Ácido sulfúrico	1 mg/m ³	3 mg/m ³	Irritación, cáncer (laringe)
Amoníaco	25 ppm	35 ppm	Irritación
Cloro	0.5 ppm	1 ppm	Irritación
Cloruro de etilo	100 ppm	-	Hígado, SNC ⁷
Cromo y compuestos inorgánicos	0.5 mg/m ³	-	Irritación, dermatitis
Compuestos de Cromo VI solubles en agua	0.05 mg/m ³	-	Hígado, riñón, sistema respiratorio
Compuestos de Cromo VI insolubles	0.01 mg/m ³	-	Cáncer, Irritación
Dióxido de carbono	5.000 ppm	30.000 ppm	Asfixia
Etanol	1.000 ppm	-	Irritación
Isopropanol	400 ppm	500 ppm	Irritación
Metanol	200 ppm	250 ppm	Neuropatía, visión, SNC
Metilcetona	50 ppm	-	Irritación
Tolueno	50 ppm	-	SNC

Tabla 1. Concentración máxima permitida de sustancias en suspensión en el aire⁸

También se encarga de prevenir la contaminación de las aguas la ley 13.577, ley orgánica de obras sanitarias de la Nación. Esta se focaliza en el estudio, proyectos, construcciones, renovaciones, ampliaciones y explotación de las obras de provisión de agua y saneamiento urbano en la Capital Federal y ciudades y pueblos de la Argentina, y la exploración, alumbramiento y utilización de las aguas subterráneas.

Con respecto a los desechos, se dice desechos peligrosos a todos aquellos que provienen de la industria química y farmacéutica, agropecuaria, minera, petrolera, textil y plástica. La ley que se encarga de los desechos peligrosos es la 24.051. Se podría pensar en la posibilidad de exportar los residuos, pero esto queda prohibido con el decreto 181/92.

⁷SNC: Sistema nervioso central

⁸Fuente: Ley 19.587 de Higiene y Seguridad en el Trabajo

La Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SAyDS) resolvió establecer límites tolerados para el vertido de residuos peligrosos de naturaleza ecotóxica⁹:

Parámetro	Límite de contaminación (mg/l)
Cianuro	0,1
Cromo Hexavalente	0,2
Cadmio	0,1
Plomo	0,5
Mercurio	0,005
Arsénico	0,5
Fenoles	0,5

Tabla 2. Límites permitidos de concentraciones en los efluentes para Argentina¹⁰

Como se verá más adelante, el cromo hexavalente es uno de los principales desechos del proceso del curtido.

Existen además diferentes leyes, normas, resoluciones y decretos para definir las técnicas y peligrosidad de diferentes sustancias, y la gestión integral de residuos que no corresponden al presente trabajo.

2. Europa

Quien regula las industrias y empresas en Europa es la Comisión Europea, quien se encarga de fijar objetivos y prioridades de actuación, propone leyes para los Parlamentos, gestiona y aplica las políticas de la Unión Europea (UE). A esta comisión pertenecen todos los países miembros de la UE.

La principal directiva ambiental que afecta directamente a la industria del curtido en Europa es la Directiva 96/61/CE relativa a la prevención y control integrados (IPPC, por sus siglas en inglés): cuando la capacidad de tratamiento de una fábrica de cueros supere las 12 toneladas de productos terminados por día están sujetos de la Directiva IPPC. La Oficina Europea de IPPC organiza este intercambio de información y produce documentos de referencia (BREF) que los Estados miembros están

⁹Son ecotóxicos aquellas sustancias o preparados que presentan o pueden presentar riesgos inmediatos o diferidos para el medio ambiente.

¹⁰Fuente: Resolución 242/93

obligados a tener en cuenta a la horade determinar las mejores técnicas disponibles en general o en casos específicos. El BREF para el curtido de cueros y pieles, aprobada en 2003, actualmente está siendo revisado debido a nuevos desarrollos significativos (por ejemplo, cromo que contienen lodos, emisiones a la atmósfera, la Directiva COV¹¹).

El sector está obligado en virtud de los planes hidrológicos de cuencas (Directiva Marco del Agua 2000/60/CE) a tomar medidas para reducirla contaminación del agua si la descarga de una planta contribuye a la contaminación de un cuerpo de agua, evitando el cumplimiento de la condición de buenas prácticas.

También las normas se ven afectadas por el nuevo Reglamento REACH sobre productos químicos. El sector curtiembre se enfrenta a un riesgo relacionado con la vulnerabilidad de las sustancias químicas de baja importancia crítica para la producción de cuero y los subproductos, como los costes de reformulación, la retirada del mercado y los problemas de tiempo de salida al mercado. Sin embargo, REACH puede traer beneficios para el negocio mediante el aumento de la innovación en productos químicos.

Como se mencionó más arriba, otra herramienta a tener en cuenta es el Registro Europeo de Transferencia y Emisión de Contaminantes (E-PRTR), que se basa en el reporte de procedimientos y resultados, y aseguramiento de la calidad. En este se indican los umbrales de emisión de determinados contaminantes a la atmosfera, al agua, al suelo, fuera del emplazamiento y de utilización que se detallan en el siguiente punto.

¹¹ Directiva COV: Se refiere a la emisión de disolventes, reduciendo los peligros potenciales que pueden generar al aspirarse o emitirse directa o indirectamente al aire, minimizando el riesgo para la salud humana.

(a) Niveles máximos permitidos

La siguiente tabla muestra los límites máximos de descarga para diferentes países.

Parameter (mg/l unless other)	Austria	Brazil	Denmark	France	Germany	Hungary	India	Italy	Japan	Netherlands	Switzerland	UK	USA
pH units	6.5 - 8.5	5.0 - 9.0	6.5 - 8.5	5.5 - 8.5	6.5 - 8.5	5.0 - 10.0	5.5 - 9.0	5.5 - 9.5	5.0 - 4.0	6.5 - 9	6.5 - 8.5	6.0 - 9.0	6.0 - 9.0
Temperature °C	30	40	30	30	<30		30	25		30			
BOD ₅	25	60		40 - 200	25**		30	40	160	10	20	20 - 130	40
COD	200				250***	50 - 150	250	160	160				
Susp. solids			30	30 - 100			100	80	300	10 - 30	20	30 - 50	60
Sulphide	0.1	1.0	2.0	2.0	2.0*	0.01 - 5	2.0	1.0			0.1		
Chrome (III)				1.0		2.0 - 5.0	2.0				2.0	2.0 - 5.0	
Chrome (VI)	0.1			0.1	0.5*	0.5 - 1.0		0.2			0.1	0.1	
Chrome total	1.0		0.2		1.0*			2.0	2	0.16			1.0
Chloride								1200		200 - 400	200		4000
Sulphate			300				1000	1000		100 - 200			
Ammonia			2.0	15 - 80	10	2.0 - 3.0		15				100	
TKN			5.0	10 - 60						10			
AOX	0.5				0.5								
Oil/grease		20	5			8 - 50		20	50		20		

* in separate effluent, before mixing with effluent from other processes in the tannery. In case of combined treatment the limit is lower according to the mixing rate

** 25 or reduction by 97.5 %

*** 250 or reduction by at least 90 %

Tabla 3. Niveles máximos permitidos

Referencias:

- BOD: Demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Parámetro que mide la cantidad de materia susceptible de ser consumida u oxidada por medios biológicos que contiene una muestra líquida, disuelta o en suspensión. Se utiliza para medir el grado de contaminación.
- COD: Demanda química de oxígeno
- TKN: Nitrógeno Kjeldahl Total, indicador utilizado en la ingeniería ambiental que refleja la cantidad de nitrógeno en el agua analizada.
- AOX: Compuestos orgánicos halogenados, es decir que contienen uno o varios átomos de un elemento halógeno (por ejemplo cloro, bromo y yodo).

(i) Umbrales de emisión de ciertos contaminantes en Europa

Contaminante	Umbral de emisión			Transferencia fuera del emplazamiento	Utilización Umbral
	A la atmosfera (kg/año)	Al agua (kg/año)	Al suelo (kg/año)		
Monóxido de Carbono	500.000	- ¹²	-	-	-
Dióxido de carbono	100 M	-	-	-	-
Amoníaco	10.000	-	-	-	10.000
Nitrógeno	-	50.000	50.000	10.000	10.000
Fósforo	-	5.000	5.000	10.000	10.000
Cromo y compuestos	100	50	50	200	10.000
AOX	-	1.000	1.000	1.000	10.000
Tolueno	-	200 ¹³	200	2.000	10.000
Cloruros	-	2 M	2 M	2 M	10.000
Cloro y compuestos orgánicos	10.000	-	-	-	10.000
Partículas	50.000	-	-	-	50.000

Tabla 4. Umbral de emisión de ciertos contaminantes¹⁴

¹² El símbolo “-” Significa que no debe ser notificado.

¹³ Como BTEX, que es la suma de benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, notificando sobre cada uno de los mismos en el caso de sobrepasar el umbral.

¹⁴ Fuente: United Nations Economic Commission for Europe - UNECE (www.unece.org)

Proceso Productivo

El proceso de curtido consiste en convertir las pieles de animales, con propiedades inestables y de alta probabilidad de putrefacción, en cuero, un material estable y duradero que se utiliza como materia prima para amplia variedad de productos.

Existen curtiembres que operan de dos maneras diferentes, ya sea procesando las pieles y obteniendo el subproducto **wet-blue** o comprando directamente el cuero **wet-blue** y dando la terminación y teñido.

Este trabajo se centra en el proceso llevado a cabo por curtiembres que realizan el *proceso integral de curtido*. La descripción se realizó a partir de la información provista por una curtiembre local y a técnicas generales previstas para el sector.

Dentro de este proceso se pueden distinguir 4 etapas: ribera, curtido, post-curtido y acondicionamiento del cuero.

1. Ribera

El objetivo de esta etapa es limpiar y acondicionar la piel para la etapa de curtido. En esta etapa se emplea más de la mitad del agua que demanda todo el proceso.

Los cueros frescos que son entregados diariamente por el matadero, llegan en camiones. Ingresan por el único portón de la planta y se dirigen por la calle interna hasta el sector de descarga, donde se evacua el líquido excedente de los cueros en una cámara que los conducirá a la cámara ecualizadora de la planta de tratamiento. Luego, se pesa el camión en la báscula y se vuelcan las pieles al pie de la noria o cadena de clasificación.



Ilustración 3: Pieles recibidas del matadero.

Aquí los operarios toman las pieles, con un cuchillo realizan un agujero en la cola, y cuelgan los cueros frescos en los ganchos de la cadena de carga, donde se los

clasifica según su tamaño, peso y sexo, descargando los cueros en distintos lugares de acuerdo al destino que se les dará a los mismos.



Ilustración 4: Clasificación de pieles.

Los cueros que van a ser procesados siguen circulando por la cadena donde distintos operarios eliminan, recortando con cuchillo de acuerdo a procedimientos normalizados, parte de la cabeza, patas delanteras, patas traseras.



Ilustración 5: Pieles en la línea.

Si los cueros no van a usarse inmediatamente en el proceso, se los acondiciona para poder conservarlos a partir de un **proceso de salado**. Este proceso se realiza en el sector denominado **barraca**. Se colocan las pieles con la carne hacia arriba y agregando suficiente cantidad de sal, NaCl, de manera que se logre la deshidratación y conservación de las mismas. Se van apilando unas encima de las otras formando una “pila” cuadrada o rectangular hasta una altura determinada. También se pueden salar dentro de las piletas ubicadas dentro de la barraca,

construidas especialmente para este uso. Con este proceso, se logra que se conserven durante un período de tiempo de hasta un año.



Ilustración 6. Cueros salados en stock

Los siguientes pasos son el **remojo** y el **pelambre** que se realiza como una operación batch de aproximadamente 24 horas de duración. Operativamente las pieles siguen circulando por la cadena descrita anteriormente y se descargan automáticamente en un fulón de madera cerrado determinado previamente, emitiendo el peso total cargado en el fulón.

El remojo se efectúa en las pieles frescas y secas saladas. Si se trabaja sobre pieles frescas se lavan o remojan durante 3 o 4 horas, en cambio sí se trabaja con pieles saladas se deben remojar durante 2 a 5 días. Los objetivos de esta operación son limpiar las pieles de sangre, estiércol, tierra etc., y en el caso de las pieles saladas rehidratar la estructura de la piel. El remojo se realiza en fulones de madera cerrados agregando carbonatos de sodio, emulsionantes y bactericidas. Se emplea entre 200% y 300% de agua sobre el peso de la piel dependiendo de la limpieza que requieran.



Ilustración 7. Fulones de pelambre.

La operación de pelambre consiste en la eliminación del pelo, por medio de su destrucción, y del tejido epitelial (material queratínico), dejando expuesta la dermis (principal proteína fibrosa que compone la estructura reticular de la piel vacuna) y por

último encalar la piel a fin de hincharla de forma homogénea y prepararla para el curtido. El químico que se utiliza para eliminar el pelo es el **sulfuro de sodio**.

Una vez desprendido el pelo de la piel, se filtra el líquido del proceso, se retiene el pelo y se lo compacta, transformándose en el residuo sólido “pelo” que se dispone en el CEAMSE, ya que se trata de un residuo asimilable al doméstico.



Ilustración 8: Disposición de pelos

Esta transformación en las pieles se consigue por el agregado de cal, sulfuro de sodio, sulhidrato de sodio, soda solvay, emulsionantes y productos auxiliares. Los productos líquidos son agregados al fulón automáticamente mientras que los polvos son agregados al mismo manualmente en tiempos predeterminados trabajando a una temperatura promedio de 28-30 °C.



Ilustración 9: Carga manual de compuestos químicos en los fulones.

El sulfuro no sólo es uno de los contaminantes más importantes de los efluentes líquidos, pero también destruye el pelo aumentando así la carga orgánica del baño, por este motivo es muy importante reducir su consumo y consiguiente descarga.

El baño residual de pelambre es alcalino por la presencia de cal, puede contener restos de pelo, iodo con cal, sulfuros y materia orgánica. Este baño es derivado al “tanque de oxidación de sulfuros”, de la Planta de Tratamiento de Efluentes Líquidos. Los lavados de Pelambre se envían a la cámara Ecualizadora de la Planta de Tratamiento.

Luego de este proceso, se retiran los cueros del fulón y cada uno de ellos es colocado en un gancho y proceden al proceso de **descarnado**. Por medio de una cadena los cueros llegan a la maquina “descarnadora o trinchadora” que remueve en forma mecánica el tejido adiposo y restos de carne del lado interno de la piel. La cadena descarga los cueros uno por uno sobre la máquina descarnadora, donde dos operarios los abren y los colocan sobre los cilindros de la misma, primero de culata y luego de cabeza; finalmente el cuero cae a una mesa donde se les da un recorte final.

Posterior al descarnado del cuero se procede a la operación de **dividido**. Por medio de una máquina divisora las pieles se dividen en flor (parte externa) y costra (parte interna). El control adecuado de la operación de dividido asegura una eficiente utilización de insumos y de energía requeridos en operaciones posteriores. Por lo general, el dividido se realiza después de la operación de pelambre y previo al curtido ya que una piel más delgada absorbe mejor los reactivos químicos durante esta operación.



Ilustración 10. Máquina descarnadora

2. Curtido

Todo el proceso se realiza en el mismo fulón de madera rotativo cerrado, sin descargar los cueros, agregando los insumos especificados y produciendo la descarga de los baños agotados y los lavados en tiempos preestablecidos. Son operaciones en batch, cuya duración total es de aproximadamente 24 horas. Aquí también los insumos líquidos se agregan en forma automática mientras los polvos se adicionan manualmente abriendo la puerta del fulón.

Antes de proceder con la operación de curtido la piel es acondicionada por medio de las operaciones de **desencalado** y **purgado**. Estas dos operaciones pueden realizarse en forma sucesiva o en forma simultánea en el mismo baño de desencalado.

La operación de desencalado tiene como objetivo remover el calcio de la piel, utilizando sales de amonio. Además, permite neutralizar la piel, detener su hinchamiento y remover el sulfuro remanente, por medio de baños de agua y reactivos químicos (anhídrido carbónico, sulfato de amonio, mezclas de ácidos orgánicos débiles y tensoactivos).

La operación de purgado elimina las proteínas no colágenas, las raíces de pelo remanentes en la piel, a fin de mejorar la textura del cuero. La operación se realiza mediante el tratamiento de las pieles con enzimas pancreáticas y/o bacteriales, ajustando el pH del baño de purga en un rango de 8-8.5 para que las enzimas de la solución de purga tengan máxima actividad.

Luego se realiza el **lavado de la purga** con agua fría para interrumpir la acción de las enzimas y eliminar del baño, todas las sustancias extraídas de las pieles y los productos agregados. Este líquido de lavado luego es enviado a la cámara Ecualizadora de la Planta de Tratamiento.

El **desengrasado** remueve las grasas remanentes de la piel indeseables en el curtido, debido que estas reaccionan con el cromo para formar jabones insolubles. Los reactivos químicos más usados son solventes orgánicos (éter de petróleo, querosén, percloroetileno) o en combinación con surfactantes no iónicos y/o enzimas.

En la operación de **piquelado** se lleva las pieles al pH ácido requerido para el curtido y detiene cualquier tendencia al hinchamiento ácido. Normalmente se emplea cloruro de sodio y ácido sulfúrico y/o ácido fórmico.

El piquelado es la segunda fuente más importante de sal en los efluentes, después del remojo de pieles saladas, por lo tanto resulta muy importante dosificar correctamente el uso de sal en esta operación.

El **curtido** convierte las pieles en material no putrescible. El agente curtiente utilizado en las curtiembres argentinas es el cromo, debido a sus propiedades deseables para producir diferentes tipos de cueros y alta versatilidad de aplicación de estos (alta estabilidad hidrotérmica, suavidad y buena fijación del color durante el teñido).

Además, se lo elige por la reducida oferta requerida (6% a 8% de sal de cromo sobre el peso de tripa) en comparación con curtidos vegetales/sintéticos (22% a 30% sobre el peso de tripa), para un mismo tipo de producto, ventajas que no han podido obtenerse con otros curtientes.

El curtido al cromo se realiza, por lo general, en el mismo baño del piquelado. Por esta razón, el pH al inicio del curtido tiene el mismo valor que el de la solución de piquelado, entre 2.8 y 3.2. El curtido también puede llevarse a cabo preparando un nuevo baño, descartando o reciclando el de piquelado.

La operación de curtido tiene una duración de aproximadamente 12 horas. Se emplea agua a 40°C y sales de cromo que se descargan en el fulón por cañerías desde el depósito de cromo. El agente de curtido más usado es el sulfato básico de cromo trivalente.

Para una óptima fijación del cromo en las pieles, el pH final de la solución debe alcanzar valores de 3.7 a 4.3, por lo que se deben neutralizar los ácidos del piquelado durante el curtido. Esto se logra volcando un agente basificante al baño del curtido, los más empleados son el carbonato ácido y magnesia. El aumento del pH debe ser progresivo y no debe crecer por encima de pH porque aumenta el riesgo de que el cromo precipite y manche la piel, dañándola. Con los procesos de curtido actuales, la cantidad de cromo fijada en las pieles es del 60% a 80% de la cantidad que se vierte en el fulón.

Para optimizar la velocidad de reacción entre el cromo y la piel, se emplea agentes enmascarantes (ácido fórmico, sales de ácidos dicarboxílicos) que evitan que el cromo precipite cuando el pH supere a 4.



Ilustración 11. Fulón cargado con cueros.

El producto obtenido en esta operación es conocido como cuero wet-blue. Se utilizan fungicidas para evitar el deterioro y manchas que se pudieran producir en el cuero, por efecto de los hongos. El efluente del baño residual de curtido se envía al *proceso de recuperación de cromo*.

3. Post-curtido

(a) Escurrido/exprimido

Estas operaciones, que se llevan a cabo en forma distinta, eliminan el exceso de agua wet-blue. El escurrido elimina el agua por gravedad. Mientras que en el exprimido, el agua se elimina mecánicamente por presión. Si bien el volumen de agua extraído no suele ser importante, debido a su contenido de cromo en solución ácida este efluente es muy contaminante. El licor extraído se envía a la recuperación de cromo.

A la salida de la escurridora, dos operarios evalúan la superficie del cuero y lo clasifican por la cantidad de defectos (marcas) sobre su superficie exterior. Según la clasificación dada, los cueros son destinados a diferentes lotes de acuerdo a la calidad de la flor.

(b) Rebajado

Es una regulación mecánica del espesor del cuero, en la que se produce, como residuo sólido, virutas con contenido de cromo. Esta operación genera la mayor cantidad de residuos sólidos con alto contenido de humedad.



Ilustración 12. Máquina Rebajadora.

(c) Neutralización

Es una operación en húmedo para elevar el pH ácido del cuero mediante la adición de sales como el formiato de sodio o bicarbonato de sodio.

(d) Recurtido

Es un curtido que da las propiedades finales al cuero. Los reactivos más usados para el recurtido son:

- Sales de cromo o curtientes vegetales (como el tanino).
- Materiales sintéticos con bajo contenido de fenol y formaldehído libre.
- Reactivos de recurtido de alto agotamiento con alta afinidad por el cuero.

- Reactivos con un bajo contenido de sales inorgánicas.
- Resinas usadas como agentes de relleno.

(e) Teñido

Sirve para dar color al cuero. Generalmente se realiza en el mismo baño del recurtido, con agentes químicos como las anilinas, y empleando amoníaco como agente penetrante. Los tintes de complejos metálicos contienen niveles de cromo, cobre o cobalto.



Ilustración 13. Teñido y recurtido de los cueros.

(f) Engrasado

Le da mayor suavidad al cuero. Se usan engrasantes sintéticos y naturales (pata, pescado, lecitina, lanolina y aceites sintéticos).

Los cueros descargados al finalizar los tratamientos descriptos se apilan en caballetes para su traslado y manipuleo en la etapa siguiente. El efluente líquido de las operaciones anteriores se envía a la cámara Ecualizadora de la Planta de Tratamiento.

(g) Secado al vacío

El Secado al vacío se realiza en máquinas planas, sobre placas calefaccionadas a aproximadamente 50° C, y con una campana de extracción del vapor de agua al vacío, ubicada en la parte superior de la misma.



Ilustración 14: Secado al vacío.

En todo el proceso arriba descrito el personal utiliza simultánea o alternativamente botas de goma, delantales y mangas de PVC, máscaras para protección facial y guantes de latex según la operación a realizar. Debido a la utilización de cuchillos, también se provee al personal de guantes de malla de acero para evitar accidentes.

4. Acondicionamiento del cuero

Para el Acondicionamiento del cuero, se siguen las operaciones de **Ablandado, Secado final al vacío y Recorte de Acondicionado.**

En el ablandado se utiliza una maquinaria especial para el ablandamiento de cueros. Los mismos, por medio de un movimiento oscilatorio de tetones metálicos sobre una superficie horizontal que presenta concavidades con la forma de los tetones se van ablandando a medida que avanzan entre dos lonas sobre la superficie anterior.

El Secado final al vacío (vacuum o toggling) se trata de una segunda operación de secado al vacío que se realiza solamente para algunos productos con el objetivo de conseguir un cuero de mayor superficie y más liso.

En el Recorte de Acondicionado se recorta el contorno de los cueros, eliminando dobleces y partes rotas, para lograr un aspecto adecuado de los mismos generando un residuo sólido de recortes de cuero.

Finalmente, los cueros se clasifican en distintas calidades de acuerdo al porcentaje de superficie de la flor sin marcas. Se eliminan zonas del cuero con su superficie muy marcada, que disminuyen la calidad del mismo generando un residuo sólido de recortes de cuero.

Previo al empaque se mide la superficie del cuero en máquinas con dispositivos electrónicos (fotocélulas) y luego se embalan para su envío al cliente.

A continuación se observa el proceso productivo completo resumido:

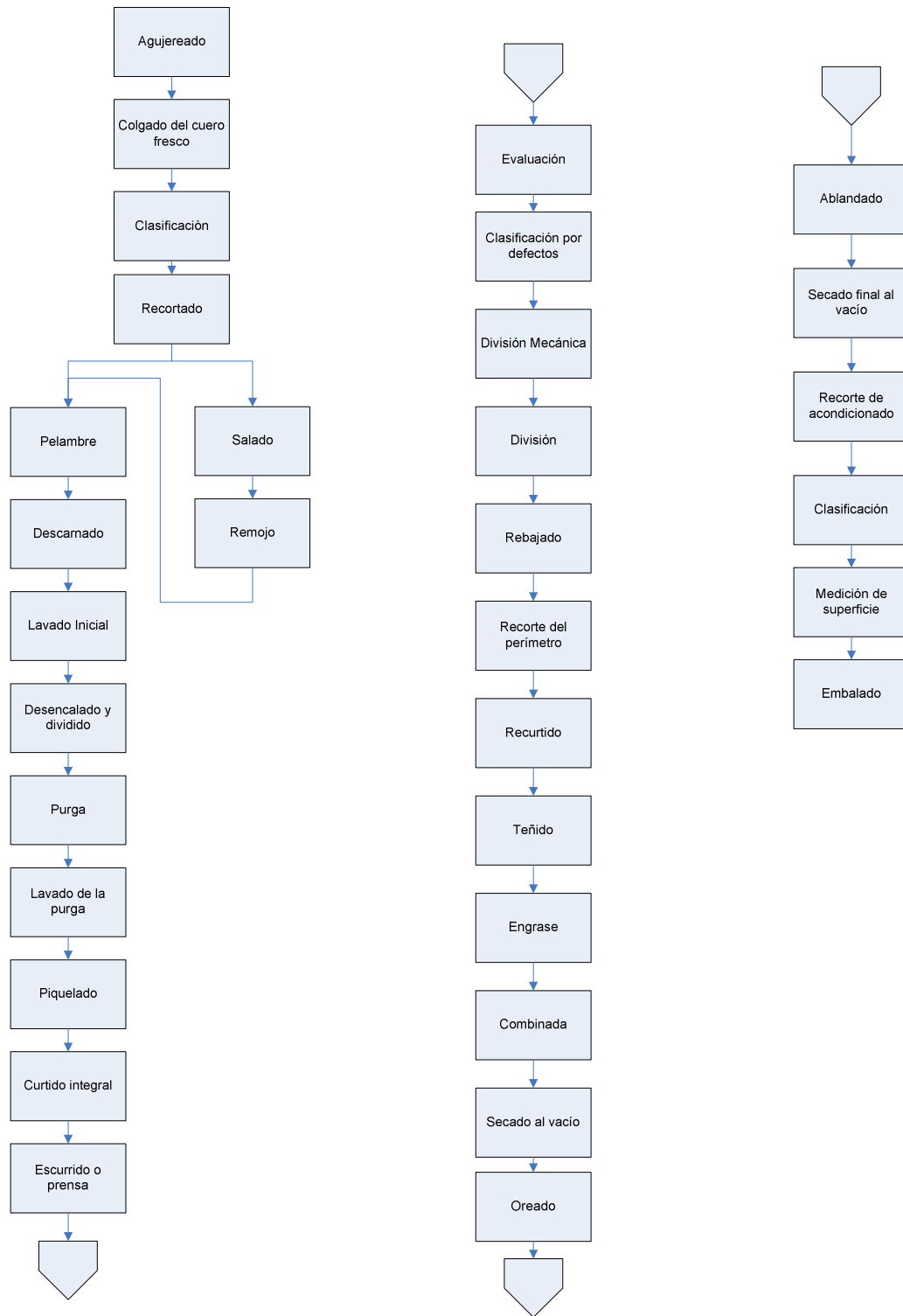


Ilustración 15. Proceso productivo

Tratamiento de efluentes

El impacto ambiental generado por la industria del cuero se origina de manera sólida, líquida y gaseosa. Es por ello que en el proceso productivo, los residuos generados deben ser tratados correctamente para poder ser devueltos a los cauces de agua públicos y al medio ambiente.

A modo de ejemplo, según Thorstensen¹⁵, en la producción de una tonelada de piel vacuna se generan:

- 50 kg de demanda bioquímica de oxígeno.
- 10 kg de demanda química de oxígeno.
- 60 kg de sólidos suspendidos.
- 8kg de sulfuros.
- 20 m³ en volumen vertido

Esto se debe principalmente a la suciedad adherida del lado exterior de la carne fresca, los componentes del cuero que se encuentran en la sangre y líquido linfático, pelos, grasas, sulfuros utilizados en la destrucción de los pelos y salinidad.

A continuación se presentan los principales insumos y efluentes que ingresan y se emiten del proceso de curtido del cuero:

¹⁵Thorstensen es un laboratorio para pruebas de agua, especialista en agua potable y análisis de aguas residuales en Estados Unidos.

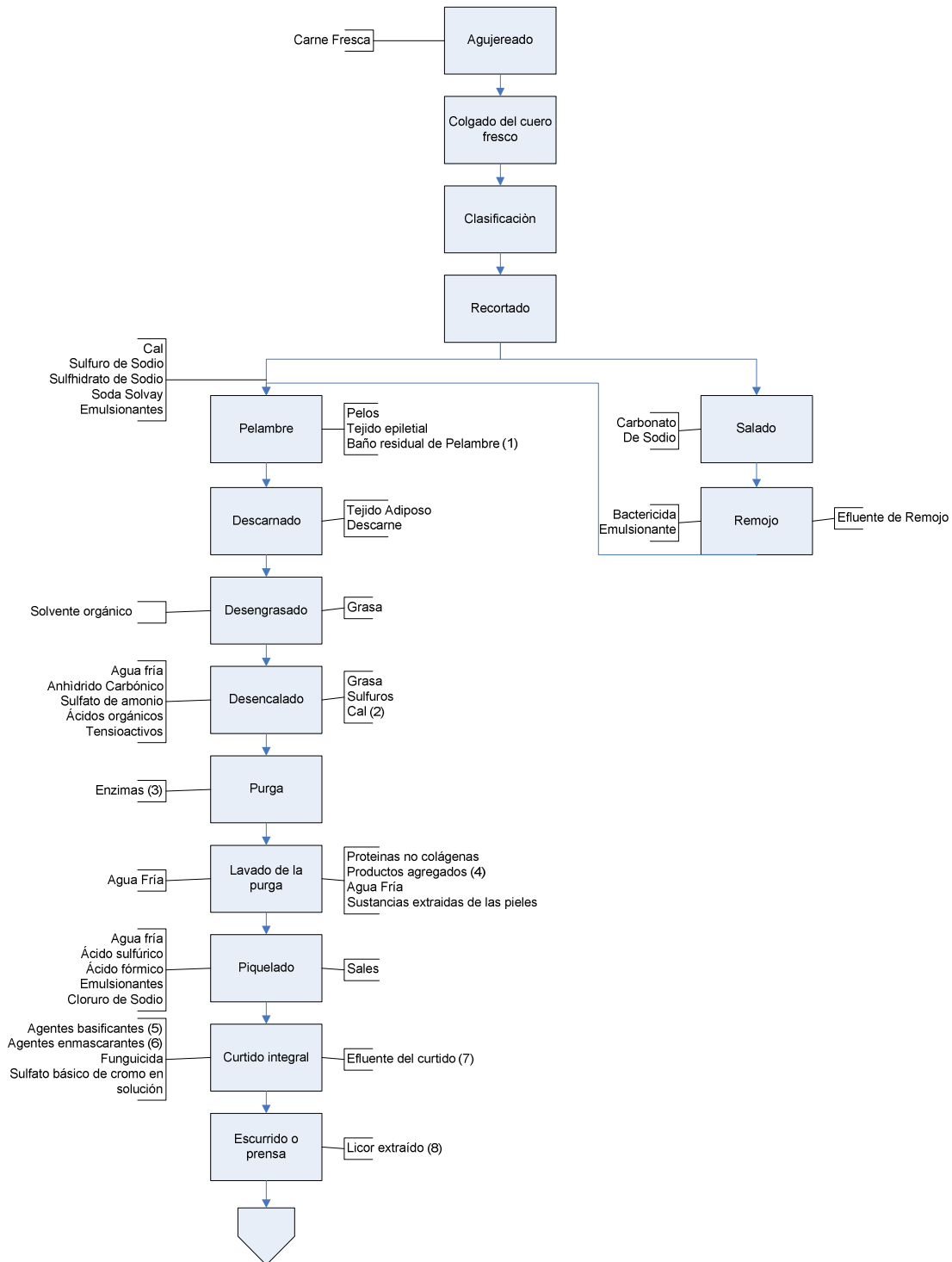


Ilustración 16. Desechos en el proceso productivo (1)

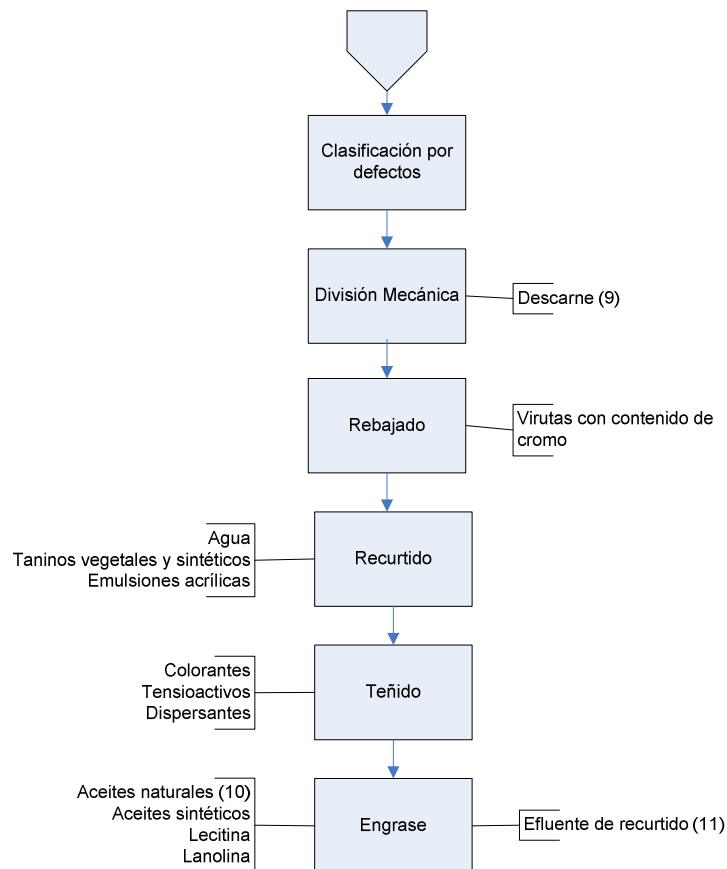


Ilustración 17. Desechos en el proceso productivo (2)

Referencias:

- (1) Este desecho es alcalino, pero con restos de pelos, lodo con cal, sulfuros y materia orgánica. Éste es derivado al tanque de oxidación de sulfuros de la planta de tratamiento de efluentes líquidos.
- (2) La cal de la etapa del desencalado desechada tiene combinados colágenos. La cal se encuentra depositada en la superficie de las pieles y en los espacios interfibrilares.
- (3) Las enzimas utilizadas en la etapa de purga son de origen pancreático.
- (4) Los desechos del lavado de purga son transportados hacia la cámara ecualizadora de tratamiento. Estos incluyen todos los químicos utilizados en el desencalado (anhídrido carbónico, sulfato de amonio, ácidos orgánicos y tensioactivos)
- (5) Los agentes basificantes incluyen agentes como el carbonato ácido de sodio.
- (6) Los agentes enmascarantes son por ejemplo el ácido fórmico, sales de ácidos dicarboxílicos y ftalatos.
- (7) De esta etapa se obtiene el desecho del cromo, que deberá ser tratado físico-químicamente y reutilizado para su mejor aprovechamiento.
- (8) Se termina de curtir el cuero escurriéndolo, y procesando el líquido extraído para recuperar el cromo utilizado anteriormente.
- (9) El descarne producto de la división mecánica se puede recortar y comercializar como "culata wet-blue"
- (10) Este desecho debe ser transportado a la cámara ecualizadora también.
- (11) El efluente de la etapa de recurtido, al igual que los anteriores, se recibe en la cámara ecualizadora.

1. Residuos Líquidos

Las curtiembres tienen altos índices de consumo de agua, por lo que generan grandes cantidades de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica, sólidos, salinidad, grasas y presencia de contaminantes.

Como se mencionó anteriormente todos los residuos líquidos de los distintos procesos que se realizan en la fábrica, como así también todos los líquidos de las calles internas se recogen por medio de un sistema de conductos y canaletas. Los efluentes son conducidos a distintos pozos de bombeo según el sector donde se encuentran y desde allí son bombeados hacia una Planta de Tratamientos de Efluentes Líquidos (P.T.E.L.).

Los líquidos cloacales se colectan en forma independiente y son derivados directamente a la colectora cloacal.

Entre los principales efluentes líquidos se encuentran:

- Efluente de Remojo.
- Efluente del curtido, Teñido y Engrase.
- Efluente de combinada (de la etapa del secado del cuero).
- Efluente de secado al vacío final.
- Purga de la Caldera.
- Lavado de pisos.
- Lavado de bolsas plásticas vacías de insumos.
- Lavado de tambores plásticos y contenedores.
- Líquidos utilizados en las torres lavadoras de aire.
- Líquidos provenientes de planta piloto y de laboratorio.

El tratamiento de efluentes líquidos está compuesto por tres procesos independientes que son necesarios para que la descarga de los mismos sobre el cuerpo receptor cumpla las normativas ambientales vigentes. Los mismos son el tratamiento físico, el químico y el biológico.

(a) Tratamiento Físico-Químico

El objetivo del tratamiento físico o primario, es eliminar los elementos sólidos de los efluentes líquidos. En el primer paso, llamado **desbaste**, se filtran los sólidos más gruesos con rejillas colocadas en la boca de descarga de los efluentes de cada etapa del proceso productivo. De esta forma se evita que haya obstrucciones los pasos subsiguientes del tratamiento.



Ilustración 18 (a) y (b). Filtros Estáticos

Las descargas de cada etapa, a excepción de la descarga de la etapa de curtido y de pelambre, se unen en un mismo circuito principal que descarga por gravedad en el **ecualizador** de la planta de tratamiento.

Los efluentes del curtido pasan primero por la **planta de recuperación de cromo** debido a que cuentan con una gran concentración de la sustancia. Allí, se recupera el cromo y se lo elimina del efluente de curtido antes de dirigir al mismo hacia la planta de tratamiento.

Los efluentes de la descarga de pelambre tienen una alta concentración de sulfuros donde se oxidan a sulfatos en una **pileta de oxidación**. Luego pasan al ecualizador.

El ecualizador es un tanque cerrado provisto con hélices de agitación sumergidas y difusores de aire. La función del ecualizador es recibir los distintos efluentes y mezclarlos para obtener un efluente uniforme. El objetivo del ecualizador es obtener a su salida un caudal de efluentes constantes, una composición química

regular y un pH promedio. Es decir, su función es homogeneizar la carga de efluente para las etapas siguientes. Además, como resultado de la mezcla, se alivia al efluente de las cargas más concentradas de los químicos, porque los mismos se diluyen en un caudal mayor.

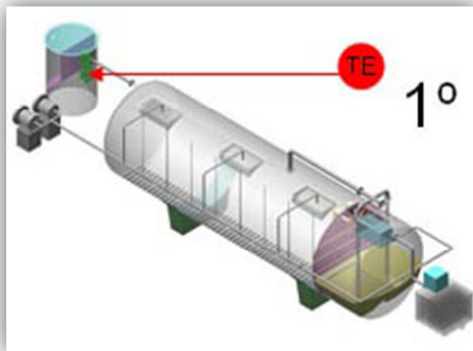


Ilustración 19. Tanque Ecualizador (TE)

El caudal de los efluentes que llegan al ecualizador a lo largo del día es irregular. Esto se debe a que cada etapa usa una cantidad de agua distinta y se vierte con una frecuencia distinta. De no ser tratado, estas irregularidades pueden reducir la efectividad de la planta de tratamientos líquidos ya que para su buen funcionamiento son necesarias dos condiciones; un caudal de trabajo constante y una composición química regular.

Para que la mezcla sea completa hay que agitar continuamente el líquido y esto, además, ayuda a que no se produzcan sedimentaciones. Esta agitación la deben producir hélices sumergidas que crean corrientes de sentido horizontal.

El efluente ecualizado es enviado a un **estanque de floculación**. Un estanque empleado para la formación de flóculos mediante la agitación suave de las suspensiones líquidas existentes y con la ayuda de productos químicos. Estas suspensiones son sólidos coloidales (partículas muy pequeñas cargadas positiva o negativamente) que se encuentran dispersos en el seno de la disolución y que no pudieron ser removidos en la etapa del desbaste. Con la formación de los flóculos se aglutinan esos sólidos en suspensión, facilitándola decantación y filtrado de los mismos en el **sedimentador Primario**.

En la cañería de salida del tanque de floculación hacia el sedimentador primario se dosifica sulfato de aluminio líquido. El mismo desestabiliza la solución y contribuye a la precipitación de los flóculos. En esta etapa también se dosifica lechada de cal¹⁶, para el ajuste del pH.

El sedimentador primario es una pileta circular al aire libre que permite el flujo horizontal del efluente. En esta unidad se produce la decantación de los flóculos, los

¹⁶Esta lechada de cal puede ser preparada en el mismo lugar, con un considerable ahorro de costos.

cuales son removidos con barredores de fondo; y la remoción de aceites y grasas removidos con barredores superficiales. La eficiencia de este proceso permite remover desde 50% al 70% de los sólidos suspendidos, y como consecuencia disminuyendo la DBO desde 25% a 40%. Los barros descargados del barrido del fondo y de la superficie son transportados al tratamiento de residuos sólidos.



Ilustración 20. Sedimentador primario

El líquido sobrenadante se dirige por gravedad a una Cámara de Ajuste del pH y desde allí son bombeados a una cámara de recirculación.

(i) Planta de recuperación de Cromo

Entre los desechos más contaminantes se encuentra el cromo trivalente (cromo III) de la etapa de curtido, que se puede oxidar en cromo hexavalente (cromo VI). Este elemento y sus distintas formas son difícilmente biodegradables, siendo de difícil aceptación en el medio ambiente debido por su acumulación en el tiempo y sus impredecibles efectos sobre la vida acuática.

Con respecto al cromo III, y teniendo en cuenta el efecto tóxico en los sistemas de tratamiento biológico, la tolerancia de los sistemas de barros orgánicos es de 48 a 50 mg/L de cromo. Se demuestra también que en este tipo de sistemas, se puede lograr una remoción del 55-60% del cromo III, en un rango de pH entre 5 y 9.17. En otras palabras, aun cuando se tenga una concentración tolerada por la biomasa en el sistema, la capacidad de remoción no será suficiente para alcanzar los límites normativos en el efluente. En el caso del cromo VI, éste está comprobado que es un cancerígeno humano.

¹⁷Fuente: Organización Panamericana de la Salud.

De esto se desprende que para evitar el transporte de cromo al medio ambiente, la única solución posible será tratándolo previamente en un proceso físico químico.

El método más empleado, a nivel mundial, para la recuperación de cromo y su posterior reutilización, consiste en precipitar el cromo de los baños residuales de curtido, en medio alcalino controlado. Una vez separado y lavado el precipitado, éste puede ser disuelto, por ejemplo, en ácido sulfúrico para su reúso en un nuevo ciclo de curtido, o darle el tratamiento necesario según el tipo de uso que se le quiera dar en cualquier otra actividad.

El hidróxido de cromo es soluble tanto en medio básico como en medio ácido. Como se sabe el cromo empieza a precipitar a partir de pH 4.5.



Ilustración 21 (a) y (b). Planta de recuperación de cromo

La recuperación de cromo es una técnica que requiere de un mayor control operativo, ya que la cantidad de impurezas y reactivos presentes puede aumentar y

afectar negativamente la calidad del cuero, en caso de que éste sea utilizado nuevamente en el curtido.

Debido al uso de bases y otros reactivos, utilizados en la precipitación y recuperación de cromo, se incrementa la cantidad de sales descargadas al efluente. La implementación de la medida debe considerar una investigación sobre los costos de inversión y operación, la descarga de sales, el uso de reactivos químicos adicionales y la presencia de algunas diferencias en el color del cuero.

Por su complejidad técnica, este método es generalmente aplicado en plantas de gran capacidad de producción y con alto nivel tecnológico o especializadas, mientras que empresas medianas y pequeñas no suelen implementarlo. (Ver anexo Método de precipitación del cromo y método de re-disolución del cromo).

Este proceso minimiza la descarga de cromo al cuerpo receptor y un ahorro en costo de reactivos ya que el cromo recuperado es reutilizado en el curtido de las pieles.

(ii) Pileta de oxidación de sulfuros

Los efluentes de la descarga de pelambre tienen una alta concentración de sulfuros, que son tóxicos en medio acuoso. Esto se debe principalmente a su carácter reductor que provoca una drástica disminución del oxígeno disuelto en los cursos de agua y además cuando las soluciones acuosas que lo contienen bajan su pH del valor 10, se desprende ácido sulfhídrico gaseoso que al ser inhalado en determinadas concentraciones puede llegar a ser mortal. Además su alta concentración impide que los microorganismos degraden la carga orgánica de los efluentes en la etapa de tratamiento biológico.

Los efluentes de descarga de pelambre se envían a una pileta de oxidación que oxida los sulfuros a sulfatos. La oxidación catalítica se realiza con sales de manganeso, y consiste en inyectar microburbujas al efluente en presencia de sulfato de manganeso como catalizador, con lo que se logra reducir la concentración de sulfuros a cero.

(b) Tratamiento Biológico

El tratamiento biológico o secundario, se realiza debido a que el efluente tratado, todavía contiene sólidos orgánicos en suspensión o en solución en mayor cantidad que los que podrían ser asimilados por las aguas receptoras. De esta forma, se evita superar la capacidad autodepuradora del curso receptor (río o arroyo) minimizando la agresión al medio ambiente.

El tratamiento biológico más común es el realizado en un **lecho percolador** y posteriormente en **sedimentadores secundarios** dispuestos en paralelo.

Desde la cámara de recirculación, ubicada al pie del lecho percolador, una segunda bomba envía el líquido a la parte superior del lecho, donde es distribuido por medio de rociadores asegurando una distribución uniforme sobre el mismo.

El lecho percolador es una pileta de hormigón hermética de aproximadamente 1.50 metros de profundidad rellena de grava gruesa. Sobre esta grava se forman colonias de microorganismos llamada zooglea (bacterias, protozoarios, algas, hongos, gusanos y larvas de insectos) que se alimentan de los sólidos orgánicos presentes en el efluente en un proceso llamado degradación. Durante este proceso la zooglea se alimenta y se reproduce aumentando el espesor del mismo adherido a las paredes del lecho percolador.

Debido a que se trata de un proceso aeróbico (la zooglea consume oxígeno para degradar la materia orgánica) es fundamental el aporte de oxígeno por aireación forzada para asegurar que el proceso sea continuo y no se interrumpa.

Cuando la cantidad de zooglea adherida a las paredes del lecho percolador llega a determinado espesor, se desprende y es arrastrada como floculo por el mismo efluente hacia el sedimentador secundario.

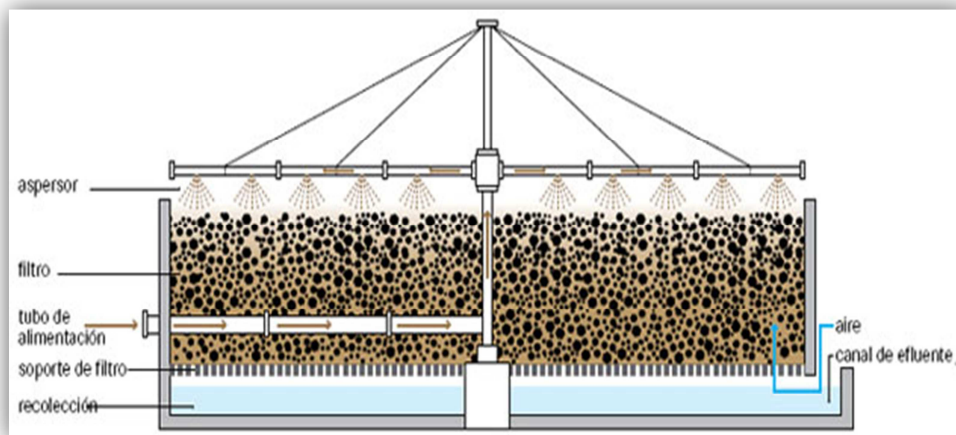


Ilustración 22. Lecho Percolador¹⁸

En el sedimentador secundario, se separan los barros biológicos con contenido de microorganismos total igual o mayor al 20 % sobre materia seca. Una mínima parte de estos barros biológicos recirculan y vuelven al lecho percolador (para asegurar la formación de zooglea alrededor de la grava) pero la mayor parte es enviada a la planta de tratamiento de barros.

¹⁸Fuente: Alianza por el Agua

Por último, se descarga el efluente en una pileta de cloración, para la eliminación de las bacterias patógenas causantes de enfermedades infecciosas, que hayan quedado en el agua. Las bacterias patógenas se introdujeron en los efluentes durante la descargas del proceso productivo. Estas bacterias a diferencia de los microorganismos del lecho percolador no colaboran con el proceso de degradación y deben ser eliminados del efluente. El efluente permanece 20 minutos en la pileta de cloración y finalmente es descargado al cuerpo receptor.



Ilustración 23. Almacenamiento del cloro.



Ilustración 24. Pileta de Cloración

2. Residuos Sólidos

En el proceso de curtido, el producto final representa el 50% de la materia prima inicial, quedando la otra mitad como residuo sólido. Estos se pueden dividir en residuos del pelambre, residuos al cromo (o baño residual del curtido) y residuos del proceso de depuración de efluentes líquidos.

Un gran porcentaje de los residuos sólidos son valorizados como subproductos, utilizados como materia prima para la obtención de colágenos para gelatinas, cuero reconstituido, sebo y alimentos balanceados. Aquellos que no pueden ser reutilizados, se deben acondicionar y disponer en rellenos sanitarios, cumpliendo con las normativas vigentes.

(a) Pelos

Aquellos desechos sólidos obtenidos en el proceso de pelambre son separados de los cueros en los fulones a partir de rejillas y filtros. Luego son lavados del sulfuro que pueden tener adherido y depositados en contenedores para ser eliminados por el CEAMSE (Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad Del Estado).



Ilustración 25. Salida de pelos desde el fulón

(b) Barros Activados

Como se mencionó anteriormente los barros que se originan en los sedimentadores son descargados de los mismos y transportados a la planta de tratamiento de barros. Los barros generados poseen un alto contenido de agua (95-99%), por lo que ocupan un gran volumen; tienen una gran cantidad de materia orgánica, por lo que se descomponen produciendo malos olores y poseen una gran cantidad de bacterias patógenas.

De acuerdo a su origen los barros presentan propiedades distintas; los barros primarios son los producidos en el sedimentador primario y tienen un alto contenido de minerales y una concentración media de sólidos del 1-3 %, mientras que los barros secundarios o biológicos son los generados en el tratamiento biológico, constituido, en su mayor parte por biomasa generada en el proceso de degradación en el lecho percolador.

Todo ello hace que deban tratarse con sumo cuidado y en su tratamiento deben darse tres fases en la llamada línea de fangos, encaminadas a reducir al máximo los problemas anteriormente citados; espesamiento, estabilización y deshidratación. Finalmente se evacúa el barro deshidratado.

Luego de ser descargados, los barros son **espesados** donde se reduce el volumen de los mismos mediante concentración o eliminación parcial de agua. Con ello se obtiene la ventaja de trabajar con equipos más chicos en las etapas subsiguientes y la reducción de la cantidad de energía necesaria para secar los barros. Los barros primarios se espesan por gravedad y los barros secundarios lo hacen por flotación.

El espesamiento por gravedad se lleva a cabo en un tanque de diseño similar al de un tanque de sedimentación convencional. El barro que sale del tratamiento primario se conduce a una cámara de alimentación central dentro del espesador. El barro alimentado sedimenta y compacta, y el barro espesado se extrae por la parte inferior del tanque. El barro espesado que se recoge en el fondo del tanque se bombea a los digestores, mientras que el sobrenadante que se origina se retorna al sedimentador primario.

En el espesamiento por flotación se aprovecha la flotabilidad de las partículas (flóculos) cuando se les adhieren pequeñas burbujas de aire. Para la adhesión de estas burbujas de aire, basta con presurizar directamente la mezcla de barros con aire, a una presión de 6 bares y descomprimir después a la entrada del flotador o también se puede presurizar directamente agua clarificada que se inyecta después en el propio barro. El barro flotado y espesado es retirado de la superficie mediante frascetas superficiales. El espesamiento del barro, se ve favorecido mediante el empleo del poli electrolito adecuado.

Los barros espesados que ahora contienen un porcentaje pequeño de materia seca (aproximadamente un 4%), se mezclan y se transportan mediante bombas a la deshidratadora centrífuga para aumentar ese porcentaje y así ocupar menos volumen. Antes de ingresar a la deshidratadora, el barro se acondiciona mediante el agregado de una solución de polímero catiónico que aumenta el rendimiento del proceso. El acondicionamiento se realiza para facilitar la pérdida de agua de los barros durante el secado mecánico, haciéndolo más rápido, eficaz, y rentable económicamente. Consiste, básicamente, en romper la estabilidad de las partículas que están en el barro, aumentando su tamaño artificialmente. Un acondicionamiento adecuado del barro es la base para un correcto funcionamiento del sistema de deshidratación.

El **proceso de deshidratación centrífuga** logra aumentar la materia seca a 20%. Se lleva a cabo en un tambor cilíndrico-cónico que gira sobre un eje horizontal a gran velocidad. El barro a deshidratar se introduce en el tambor a través de la conexión de entrada por medio de la alimentación. En el interior del tambor, debido a la fuerza centrífuga producida por el giro de éste, la parte más pesada de la mezcla se deposita en el interior, donde es arrastrada a la salida de los sólidos por un tornillo helicoidal que gira a distinta velocidad que el tambor.

La parte cilíndrica del tambor está destinada a la sedimentación de las partículas sólidas, mientras que la parte cónica produce un escurrido progresivo de las mismas, hasta llegar a la salida exenta de líquido libre. El agua, al tener un peso específico distinto al de los sólidos, ocupa dentro del tambor una zona distinta, formando un anillo interior al formado por los sólidos.

El líquido que sale de la centrífuga se devuelve a los decantadores primarios, y la torta de barro pasa a un pozo de recogida o a una cinta transportadora para su evacuación.

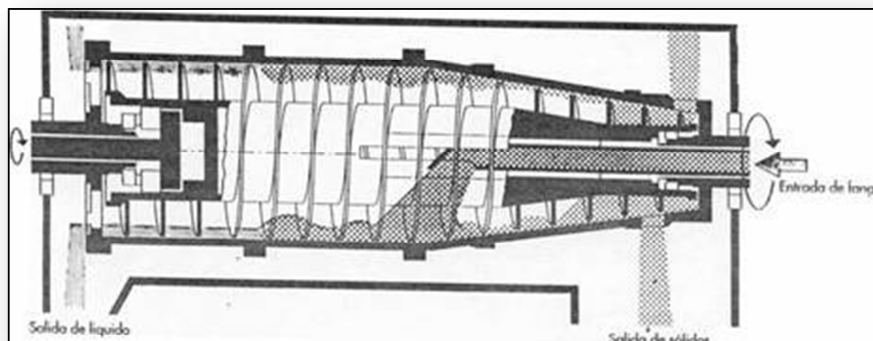


Ilustración 26. Deshidratadora centrífuga¹⁹

El barro deshidratado se descarga en un contenedor, previa dosificación de cal para estabilizarlo (proceso que disminuye la concentración de la materia orgánica biodegradable hasta niveles en los que el barro deje de ser prácticamente fermentable y deje de producir malos olores). El contenedor luego es retirado por el CEAMSE).



Ilustración 27. Barros secos listos para enviar al CEAMSE

3. Residuos gaseosos

La descomposición de la materia orgánica y la emisión de sulfuros causan el característico olor de las curtiembres. Debido a esto las curtiembres se ven forzadas a relocarse en áreas no urbanas, empujados por los gobiernos locales (y por los vecinos) y por organizaciones medioambientales.

¹⁹Fuente: www.elaguapotable.com

Parámetro	Valor – Rango
H ₂ S	0-15 ppm
NH ₃	0-18 ppm
SO ₂	0-15 ppm
Ácido fórmico	0-7 ppm
Polvo	0-8 mg/m ³
Tricloro Etileno	0-78 ppm
Tolueno	0-25 ppm
Metilcetona	0-27 ppm
Isopropanol	0-185 ppm
Etilacetato	0-400 ppm

Tabla 5. Calidad del aire promedio en diferentes curtiembres²⁰

Entre los residuos gaseosos se encuentra el nitrógeno amoniacal, originado en el pelambre, siendo su principal fuente el sulfato de amonio utilizado en el desencalado. También se genera debido a la fermentación anaeróbica de las proteínas.

El residuo más importante, por su concentración y toxicidad, es el sulfuro de hidrógeno. Para limpiar el aire de esta sustancia nociva se instalan lavaderos de aire. El lavadero de aire se instala en 3 puntos de la planta de tratamientos donde se encuentra la mayor concentración de sulfuros: en el ecualizador, en la planta de recuperación del cromo y en el depósito de barros deshidratados.

El ecualizador recibe los efluentes de todas las descargas del proceso productivo, muchos de estos tienen pH bajo, que debido a su acidez liberan hidrógeno de azufre al aire. Por este motivo el ecualizador debe ser cerrado, así evita que se escape este gas al medio ambiente.

En la planta de recuperación de cromo se utiliza ácido sulfúrico para disociar el cromo de la sal de cromo precipitada, por este motivo el efluente del mismo se vuelve ácido. Debido al pH bajo, se forma ácido sulfhídrico disuelto que se escapa como el gas. Por este motivo la planta de recuperación de cromo cuenta con su propio limpiador de aire.

²⁰Estos valores fueron tomados en curtiembre que utilizan distintos tipos de tecnología de producción y variedad de pieles. Fuente: UNEP/Industry and Environment Office (1991).

Finalmente, en el depósito de barros deshidratados, se generan desechos gaseosos. Los barros previos a ser deshidratados tienen ácido sulfhídrico debido a la naturaleza ácida de muchos de los precipitados durante el tratamiento de efluentes líquidos. Cuando se deshidrata el barro, el ácido escapa como gas. Para eliminar este gas del aire en cada de una de estas etapas se instala un aspirador de aire que fuerza el aire al exterior. Previa a su salida se manda a contracorriente una lluvia de soda caustica e hipoclorito de sodio que neutraliza el pH del aire y reacciona con el gas para volverlo neutro. De esta manera el efluente de aire de estas etapas está libre del olor característico de las curtiembres.



Ilustración 28. Tratamiento de efluentes gaseosos

Plan Técnico, Económico y Financiero de Reconversión Industrial

Se pueden definir tres principales áreas de mejora para plantear la reconversión industrial: sustitución de insumos químicos, mejoras en el proceso y mejoras en el tratamiento de los desechos.

Primero, se debe tener en cuenta la posibilidad de cambiar las materias primas, por otras más eficientes y la oportunidad de reutilizarlos.

En cuanto a los procesos, se deben definir los controles necesarios para así poder identificar si la absorción de los productos es la óptima, siempre teniendo en cuenta el pH, temperatura, tiempo del proceso y su efecto mecánico. No se debe dejar de lado la posibilidad de implementar nuevas tecnologías, pudiendo reducir así los desechos, insumos necesarios, costos, etc. Además, se debe tener en cuenta la optimización de los procesos, ya que el 30%²¹ de los insumos son químicos y estos son la principal fuente de contaminación.

Finalmente, y más importante, se deben tener caracterizados los desechos para la determinación de los productos químicos no fijados y otras variables determinantes, como por ejemplo la demanda química y biológica de oxígeno, nitrógeno, sustancias solubles en éter etílico (ssee), sólidos sedimentables, etc. Para esto se debe tener en cuenta que es más sencilla y menos costosa la disposición in situ de los desechos, cabiendo la posibilidad de valorizar los subproductos (por ejemplo para la industria de colágenos para gelatinas, sebos y alimentos balanceados).

²¹ La comisión de media ambiente y residuos estima que el 30% de los insumos pertenece a químicos utilizados en el proceso de las curtiembres, en promedio.

1. Mejoras en la sustitución de insumos químicos

El uso eficiente de la energía, y la utilización óptima de los procesos químicos, recuperando, reciclando los residuos y sustituyendo las sustancias nocivas son unas de las principales exigencias que impone la Comunidad Europea.

Es importante en la sustitución de los productos químicos evaluar cuáles son los más perjudiciales para el medio ambiente. Siempre se debe buscar sustituciones en favor de productos que sean fáciles de manejar, que no afecten a los trabajadores y que sean biodegradables. Antes de sustituir los químicos es crucial saber qué es lo que exactamente se está introduciendo al proceso, tener información sobre los efectos de la sustitución en el producto y el proceso, medir las emisiones y ejercer una gestión responsable que incluya el conocimiento de los productos utilizados.

Para poder evaluar que químicos se sustituirán se debe analizar cuales se utilizan en la actualidad, sus consumos, impacto medioambiental y la cantidad de emisiones que generan. Las cantidades dependerán en gran medida del tipo de materia prima, la calidad y especificaciones del producto final, los niveles de producción y tecnología del proceso.

Por lo tanto, se procede a analizar cuáles son los principales productos químicos utilizados en el proceso, qué impacto medio ambiental generan los químicos utilizados y cuáles son los que se pueden sustituir y cuáles son las sustancias sustituyentes.

(a) Principales productos químicos utilizados en los procesos

(i) Remojo

Proceso que consiste en devolver la humedad original. Los químicos utilizados en este proceso por la curtiembre son:

- Tensoactivos no iónico biodegradable.
- Carbonato de Sodio
- Enzimas

Corriente residual líquida

Las aguas de lavado y remojo contienen elementos orgánicos, albúminas solubles, aminoácidos, y carbonato sódico.

(ii) Pelambre

Proceso donde por una parte se separa la epidermis y el pelo del resto de la piel, y por otra se produce el aflojamiento de la estructura fibrosa del colágeno y se prepara químicamente a este para el curtido.

Procedimiento Químico

Los agentes químicos utilizados son bases y sales que suministran iones hidróxido, generalmente hidróxido de calcio, o sulfuros.

Los sulfuros tienen un efecto de depilación más intenso que el de los hidróxidos. La hidrólisis de los sulfuros desprende menos iones OH⁻ y por lo tanto influye en el hinchamiento de la piel. El pelambre con sulfuro se efectúa con fulones de rotación lenta y con concentraciones de 3 % de Sulfuro en un pelambre convencional y de 1.5 % en un pelambre con tecnología limpia.

Los productos químicos que se utiliza en este proceso son:

- Sulfuro de Sodio.
- Sulfhidrato de Sodio
- Hidróxido de calcio.
- Aminas
- Tensoactivos no iónico biodegradable.

Pelambre sin destrucción de pelo significa que el pelo es conservado, para ser eliminado del baño de pelambre por filtrado y posteriormente oxidado (tecnología más limpia), este baño va a un proceso de oxidación a fin de eliminar el Sulfuro.

Corriente residual líquida

Las aguas de los baños de pelambre contienen principalmente materia orgánica, sulfuros, hidróxido de calcio

(iii) Desencalado

El desencalado es la operación que sirve para neutralizar y eliminar la cal y los productos alcalinos del interior del cuero, eliminando también el hinchamiento de la piel producido en el pelambre. Esto se logra por la acción conjunta de una neutralización, un aumento de temperatura y un efecto mecánico.

La piel llega a esta operación a un pH de 12-12,5 con hidróxido de calcio.

En un lavado previo con agua a 30 °C se elimina la cal depositada entre las fibras y disuelta entre los tejidos interfibrilares. Para eliminar la cal combinada con el colágeno es necesario utilizar productos químicos desencalantes, basándose en ácidos policarboxílicos. Se utilizan:

- Sulfato de Amonio
- Bisulfito de Sodio
- Desencalantes Orgánicos (marcas comerciales)
- Anhídrido Carbónico

Según la Comisión Europea, el ácido bórico, el lactato de magnesio y los ácidos orgánicos, tales como el ácido láctico, el ácido fórmico y el ácido acético o los ésteres de ácidos orgánicos, pueden usarse para sustituir las sales de amonio del desencalado. Se han encontrado efectos positivos en la de calidad de los productos obtenidos. Sin embargo, los compuestos mencionados pueden incrementar la carga de DQO en el efluente.

(iv) Purga

Este proceso tiene por objetivo lograr, por medio de una enzima proteolítica, un aflojamiento y una ligera peptización de la fibra del colágeno. Al mismo tiempo se produce una limpieza de la piel, de los restos de epidermis, pelo y grasa, en tanto no hayan sido eliminados en las operaciones anteriores.

Los productos más utilizados son las enzima pancreáticas, cuyo componente principal es la tripsina, absorbidos en aserrín y sales amoniacaes (pH 8 - 9).

La otra posibilidad es la utilización de productos de origen biológico. La operación de rendido puede hacerse en el mismo baño de desencalado. Al finalizar la operación, debe lavarse con agua fría para cortar el efecto del rendido y llevar las pieles a la temperatura de piquelado.

Corrientes residuales líquidas

Estas aguas contienen principalmente sales cálcicas, residuos orgánicos (proteínas) tienen contenido de nitrógeno debido a las sales amoniacaes.

(v) Desengrase

El desengrase puede realizarse con emulgadores, tenso activos, enzimas lipolíticas. La operación de desengrasado puede realizarse en conjunto con otras en la etapa de purga por agregado de un tensoactivo en el baño o bien en el piquelado, la temperatura debe ser de 35°C, pero estará condicionada a la temperatura de los otros procesos, si se realizan en conjunto.

Corriente residual del desengrase

El principal subproducto que se obtiene es la grasa de la piel, en forma de emulsión al usar tensoactivos.

(vi) Piquelado

El piquelado prepara la piel para el posterior curtido mineral. En esta operación se trata la piel con ácidos generalmente ácido fórmico, ácido sulfúrico, consiste en bajar el pH hasta 2,0-3,0 a fin lograr la total eliminación de los álcalis de la piel. Antes de la incorporación de los ácidos debe añadirse una sal neutra (generalmente cloruro sódico) para evitar el hinchamiento ácido de la piel.

(vii) Curtido

La finalidad de este proceso es hacer que la piel animal termine siendo una materia estable, no sujeta a degradación, dándole las características que el consumidor requiere.

Esto se logra por acción del agente de curtido sobre el colágeno de la piel. El curtido se puede realizar con productos inorgánicos (sulfato básico de Cromo III) cromo trivalente que es el que tiene acción curtiente y se llama curtido al cromo, el Cromo III es el único estado de oxidación que tiene características curtientes.

El tratamiento de la corriente residual es mediante la precipitación o reciclaje del cromo con el agregado de un álcali, y su posterior disolución con ácido sulfúrico.

(viii) Acondicionamiento del cuero wet-blue**1.- Primer lavado**

Este se realiza con agua a temperatura ambiente, este proceso se realiza en fulón y tiene por objeto eliminar la suciedad del cuero.

2.- Lavado ácido

Se utiliza ácido fórmico, el baño se acidifica a un pH de 5, tiene por objeto acondicionar la flor del cuero (capa superior).

3.- Humectación

Con tensoactivo biodegradable con el fin de recuperar el cuero, a un estado igual al de recién curtido en cuanto a suavidad y contenido de agua.

4.- Lavado

Para eliminar los tensoactivos biodegradables.

(ix) Recurtido, Teñido, Engrase

La finalidad de este proceso es darle al cuero resistencia a la tracción, al desgarrar, elasticidad, color, suavidad, etc. Para lograr estos objetivos se utilizan una serie de productos químicos: Naftalenicos, Urea Formaldehído, Diciandiamida, Anilinas, Acrílicos, Engrases sintéticos, Engrases naturales, Curtientes vegetales, Formiato de sodio, Ácido fórmico, Recurtientes sintéticos, Neutralizantes sintéticos y/o Resinas de relleno.

(b) Características e impacto ambiental de los químicos utilizados

La siguiente tabla muestra los niveles de consumo de los principales componentes químicos para el proceso de curtido y teñido de pieles bovinas.

Consumo Químico	%
Inorgánicos estándares (sin sales del curado, ácidos, bases, sulfuros, y productos que contienen amonio)	40
Orgánicos estándares (ácidos, bases, sales)	7
Químicos del curtido (cromo)	23
Agentes del teñido	4
Agentes engrasantes	8
Químicos de acabado (pigmentos, aglutinantes)	10
Solventes orgánicos	5
Surfactantes	1
Biocidas	0.2
Enzimas	1
Otros	0.8
Total	100

Tabla 6. Consumo de los principales componentes químicos

(i) Sales

La descarga de electrolitos al ambiente genera efectos significantes sobre el ecosistema, la mayoría de la especies no pueden tolerar bajos niveles de concentración. Por otro lado, la descarga de sales es inclusive peor en los lugares donde el agua es escasa y la contaminación de la misma genera impactos más allá de los medioambientales. Es por ello que la importancia atribuida a la descarga de sales es dependiente del área específica donde se está descargando los efluentes.

(ii) Sulfuros

Usado en el proceso de pelambre, los sulfuros son peligrosos debido a sus propiedades irritantes y cáusticas. Sin embargo, el mayor problema radica en la emisión de sulfuro de hidrógeno en forma de gas a la atmósfera y del agotamiento del oxígeno en el agua debido a la oxidación de los sulfuros.

Es de alta peligrosidad incluso al estar expuesto a bajas concentraciones, los principales efectos son dolores de cabeza, náuseas e irritación en los ojos. Si bien el gas se puede identificar por su olor a bajas concentraciones, las mismas ya poseen niveles no aceptables para periodos de gran exposición. Con concentraciones por arriba de 100 ppm el sulfuro de hidrógeno no puede ser detectado por su olor y es letal.

(iii) Nitrógenos

El nitrógeno si bien es un nutriente para las plantas, el mismo es un alto consumidor de oxígeno y al igual que el fósforo, estimula la eutrofización. En un cuerpo de agua cerrado, el proceso de eutrofización puede terminar por convertir al cuerpo de agua en tierra firme. Esto ocurre porque los nutrientes que ingresan masivamente al sistema generan una gran biomasa de organismos de vida que al morir se acumulan sobre el fondo y no son consumidos por organismos degradadores.

Los amonios son tóxicos para la vida acuática. Durante el tratamiento de aguas, los amónicos pueden convertirse en nitratos los cuales tienen efectos perjudiciales.

(iv) Sustancias de Curtido

El Cromo utilizado en curtiembres dentro de ciertos límites, es dudoso que sea nocivo para el medio ambiente. Además, sólo una pequeña parte de sales de cromo trivalentes puede ser absorbida por las plantas, por lo que el cromo no puede acumularse en la cadena alimentaria. Sin embargo, la tendencia general ha sido la de restringir cada vez más el uso de este elemento, teniendo en cuenta el riesgo de oxidación a cromo hexavalente.

El Cr -6 es mucho más móvil y más tóxico que el cromo trivalente, que es utilizado en curtiembres. El Cr -3 se convierte en hidróxidos insolubles en pH neutro. No obstante, cuando se introducen desechos industriales, el pH se modifica y es común encontrar una concentración elevada de cromo hexavalente, por encima de los valores permitidos. Es por esto que los residuos de las curtiembres constituyen un problema importante que debe tratarse.

Como alternativas, se pueden utilizar pigmentos vegetales como el tanino lo que puede resultar más caro. Ante este problema puede reducirse la cantidad de

cromo utilizado o bien reciclarlo y reutilizarlo. La alternativa de la recuperación del reactivo inicial para su uso posterior es la más recomendada por cuanto permite un ahorro y reduce significativamente el problema de la contaminación.

(v) Solventes Orgánicos

Los solventes orgánicos son volátiles y suelen ser eliminados por vía aérea, sin tratamiento, los mismos pueden afectar la atmosfera. Sin embargo, puede ocurrir que también entren en contacto con el agua. En ese caso, deben ser colocados como residuo peligroso y ser tratados con cuidado. El almacenaje y manipuleo de estas sustancias requiere de equipos especiales y de tener en cuenta las características del químico. Algunas sustancias cloradas, por ejemplo, pueden atravesar el concreto fácilmente.

(vi) Surfactantes o Tensoactivos

Son detergentes que ayudan limpiar las pieles y emulsionar las grasas para su eliminación.

Uno de los tensoactivos utilizados en la industria del cuero son los etoxilatos de nonilfenol (NPE). Los NPEs son químicos que han sido usados como detergentes, emulsionantes, agentes humectantes y dispersantes. Si se está expuesto por corta duración es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Su inhalación puede originar edema pulmonar. También altera los mecanismos endocrinos.

Es muy tóxico para los peces y otros organismos acuáticos. No se degrada con facilidad, tardando meses en degradarse de la superficie del agua. Es debido a su alto grado contaminante que las normas europeas planean eliminar su uso.

(vii) Biocidas

Se utilizan para proteger el producto de bacterias y del ataque de hongos. Claramente, los biocidas son contaminantes ya que están diseñados para matar ciertas formas de vida. Entre los biocidas tenemos a los bactericidas que se utilizan al inicio del proceso para evitar la descomposición de las pieles crudas y por otro lado, los fungicidas, ya que al final del proceso el cuero permanece húmedo con pH que favorece la formación de hongos.

(c) Sustancias a sustituir

(i) Sustitución de Tensoactivos

La sustitución de los tensoactivos es debido principalmente a su bajo grado de biodegradabilidad y toxicidad. Una alternativa para su sustitución serían los alcoholes etoxilados, estos alcoholes grasos carecen de propiedades tensioactivas debido a su insolubilidad en agua. Una característica peculiar es que sus disoluciones en agua se vuelven turbias al calentar y acaban precipitando.

(ii) Sustitución de compuestos orgánicos halogenados

AOX (Compuestos Orgánicos Halógenos Absorbibles) es un parámetro significativo para evaluar la contaminación de efluentes industriales. Los AOX son generalmente resistentes a rupturas microbiológicas y presentan moderadas a pronunciadas toxicidades para varias especies. Consecuentemente, representan un riesgo ambiental ya que son ampliamente diseminados a través de sistemas naturales acuáticos y la atmósfera. Las emisiones de halógenos orgánicos absorbibles (AOX) se restringen a algunos países por razones ambientales.

AOX en los procesos de desengrase

Las posibles sustituciones de AOX son o bien utilizando disolventes no halogenados o cambiando el sistema de desengrasado por uno acuoso.

Carboxilato, alquilsulfato y sulfonato pueden ser sustitutos de los disolventes halogenados. Al utilizar estos solventes, parte se pierden de manera gaseosa, sin embargo existe la posibilidad de recuperar la mayoría de ellos.

Cuando se tienen que utilizar disolventes halogenados, las medidas de prevención y eliminación tienen que ser adaptadas específicamente. Se requieren precauciones especiales en el almacenamiento, manipulación y transporte a fin de evitar la contaminación del suelo a través de derrames y proteger a los trabajadores de las emisiones. Los sistemas cerrados, reciclaje de solventes, técnicas de reducción de las emisiones y la protección del suelo pueden reducir considerablemente la contaminación.

(iii) Sustitución de aglutinantes y agentes de reticulación

Las resinas con bajo contenido de monómeros (aglutinantes, por ejemplo) están comercialmente disponibles y se utilizan en el acabado para sustituir productos poliméricos convencionales.

Isocianatos y aziridinas son extremadamente tóxicas y por esta razón no se utilizan en su forma de monómero en la industria del cuero. Debido a su alto peso molecular, los productos comerciales reducen la volatilidad y la toxicidad de estos compuestos en comparación con el monómero, pero se deben cumplir estrictas normas de seguridad en el manipuleo.

(iv) Sustitución de Biocidas

Los biocidas son utilizados en el curado, remojo, decapado, curtido y post-curtido. Compuestos orgánicos halogenados, por ejemplo, bronopol, tiadiazina, se han utilizado durante mucho tiempo en curtiembres y sus derivados halogenados se siguen vendiendo.

De sodio o de potasio-di-metil-ditiocarbamatose considera un bactericida más ecológico, debido a sus bajos niveles de persistencia y toxicidad.

(v) Sustitución de cloruro de sodio por cloruro de potasio

El cloruro de potasio, mientras que químicamente es muy similar al cloruro de sodio, no presenta las mismas dificultades ambientales. El sodio desplaza a los metales en el suelo que son esenciales para el crecimiento de las plantas, mientras que el potasio es un mineral necesario para las plantas y su aplicación podría mejorar el suelo en lugar de dañarla. Una desventaja del utilizar cloruro de potasio es la inferior solubilidad frente al cloruro de sodio.

(vi) Sustitución de Sulfuros

La sustitución total de los sulfuros utilizados en el proceso de depilado no es posible en la práctica, pero se puede reducir considerablemente su consumo.

Se pueden introducir enzimas y aminos para facilitar el pelambre y reducir el consumo de sulfuros. Las combinaciones de enzimas con sulfuros se utilizan para hacer la depilación más eficiente, el pelo tiene que ser eliminado de forma continua para evitar que se disuelva en el flotador. El proceso tiene que ser controlada mediante análisis químico. La técnica se puede aplicar a las plantas existentes y nuevas.

Esta sustitución reduce la DQO en un 40 - 70%. Sin embargo, el consumo de agua aumenta debido a que cuando se utilizan las enzimas es necesario un enjuague adicional. Por otra parte, los sulfuros tienen la ventaja de no sólo atacar el cabello, sino también mejoran la apertura de la fibra para un mejor proceso de curtido, las enzimas no tienen esta cualidad.

(vii) Sustitución de amonio

El ácido bórico, el lactato de magnesio, ácidos orgánicos tales como ácido láctico, ácido fórmico y los ácidos acéticos, o ésteres de ácidos orgánicos se pueden utilizar para sustituir los agentes de amonio. La ventaja de sustituir las sales de amonio es reducir los niveles de amoniaco en el agua residual debido a su toxicidad, sin embargo, aumenta la carga de DQO. Los agentes orgánicos son más caros aproximadamente 5 veces el valor que las sales de amonio, pero su uso también genera efectos positivos sobre la calidad de las pieles.

(viii) Curtido Blanco o “wet-white”

El curtido al cromo es un proceso con un fuerte impacto ambiental. Por un lado contamina las aguas residuales y por otro genera dificultades a la hora de eliminar los residuos sólidos generados en los procesos. Una alternativa es la fabricación de cueros wet-white que son los cueros curtidos libres de metales.

En la producción del wet white los trabajos preliminares de ribera, el remojo y el pelambre se realizan con la misma modalidad que para la producción del wet-blue. Sin embargo a la hora de curtir el cuero se utiliza glutaraldehído (GDA) en vez de cromo. Se ha demostrado al día de hoy que el GDA es la sustancia más eficiente, muchos otros agentes curtientes fueron experimentados pero se obtuvieron peores resultados. Los taninos vegetales y sintéticos son menos eficaces debido a las propiedades físicas de los cueros obtenidos.

Este procedimiento se utiliza generalmente para en las curtiembres que provean cueros para tapicería o automoción. Cuando se necesita un cuero más firme, por ejemplo para la producción de zapatos, el wet-white no se suele utilizar.

Las ventajas que presenta esta forma de fabricar son:

- Las virutas, recortes y restos de pieles se pueden eliminar como residuos normales o incinerar.
- Con los restos de las pieles se puede elaborar compostaje.
- Se reduce el consumo de productos químicos en los sucesivos procesos húmedos.
- No hay que reciclar los baños de cromo residuales.
- Entre los insumos que se utilizan con este método, no se utiliza ningún tipo de metal (cromo, aluminio, circonio, etc).
- Fácil clasificación de las pieles, ya que es más simple poder observar los defectos.
- El área utilizable es mayor en comparación con curtido wet-blue debido a un incremento en la relajación de la superficie del grano.
- El dividido en wet-white, comparado con el dividido en el wet-blue, puede aumentar en rendimiento hasta un 14%.
- Se reduce el tiempo de procesamiento debido a una reducción en el espesor global de los cueros.
- Reducción de los residuos sólidos de curtidos.

En cuanto a las desventajas se pueden mencionar:

- Las propiedades mecánicas del producto terminado son menos resistentes que las del cuero wet-blue.
- Las pieles wet-white presentan una carga fuertemente aniónica, por lo tanto, todas las operaciones posteriores al curtido (recurtición, tintura y engrase) tendrán una afinidad baja respecto a los procesos de wet-blue. Se deberá emplear otra familia de colorantes, ajustar adecuadamente los pH.

2. Mejoras en el proceso de producción

Para determinar mejoras en el proceso productivo, se evaluaron cada una de las etapas del mismo:

(a) Salado del Cuero

(i) Recuperación y reducción del consumo de sal previo al remojo.

La sal ordinaria ocasiona la salinización de las aguas y suelos al ser incorporada a los mismos ocasionando daños ambientales. El daño dependerá de la concentración final de la sal y del uso o destino que tengan dichas aguas o suelos, como también dependerá de las características del ecosistema presente en los mismos.

La sal no es fácil de eliminar de las aguas residuales y puede requerir una operación de muy alto costo debido a su alta solubilidad. El consumo de sal en el salado de las pieles para almacenamiento debe ser optimizado tratando de recuperar a la misma en estado sólido. Se debe hacer lo posible por evitar que la sal caiga al suelo o que en su estado sólido ingrese al sistema de conductos y canaletas que conducen a la planta de tratamientos.

En la medida de lo posible, se debe evitar el salado de las pieles frescas, ingresándolas al proceso productivo en ese instante, de modo de lograr una disminución en las descargar de sal en el efluente. De no poder aplicar esta metodología, lo ideal sería salar las pieles frescas luego de la etapa de predescarnado. Así, disminuye el consumo de sal al disminuir el peso de las pieles; otra posibilidad tiene que ver con reducir la dosificación de la sal en esta etapa. Un bajo porcentaje de sal es suficiente para el almacenaje de las pieles frescas por un lapso de seis semanas.

Como los microorganismos no son capaces de vivir en condiciones de salinidad elevada, la piel no se pudre y además, los altos niveles de sal reducen o evitan el uso de biocidas. Además de un uso de la sal en las cantidades apropiadas, se deben tener en cuenta otros factores como el clima y el periodo de

almacenamiento; la necesidad de la medida de uso de biocidas se debe analizar en cada caso particular.

Si la curtiembre utiliza pieles frescas saladas, sacudir las mismas de forma manual en una mesa desaladora o mecánicamente en un desalador, antes de ingresarlas a la etapa de remojo permite recuperar de 20 a 25 Kg. de sal por tonelada de piel salada. Para las pieles secas saladas, la sal superficial puede ser eliminada con leves sacudidas, cuidando que no se dañen.

La recuperación y reducción del consumo de sal previo al remojo permite el ahorro de agua y de sal común, especialmente cuando se pueda trabajar con pieles frescas. Además, permite la reducción de los costos de tratamiento de las aguas residuales dado por la reducción del volumen de agua y de la cantidad de sal en el efluente.

Dentro de los beneficios ambientales permite la reducción del contenido de sal común y biocidas en el efluente y la reducción en el consumo de agua para el remojo, debido a la reducción de la cantidad de sal contenida en la piel.

(b) Remojo

(i) Reciclaje de los baños residuales de remojo.

El reciclaje de los baños residuales de remojo no solo es posible sino también ventajoso y también puede ser usado cuando se prepara la solución de pelambre. Luego de remojar un lote de pieles el baño utilizado posee agua, humectante, bactericida, sal, entre otros en altas concentraciones.

Para volver al volumen inicial se agrega las cantidades de agua necesarias al baño residual de remojo. Es factible hacer uso de los baños de desencalado y purga, como así también las de sus lavados correspondientes en la incorporación de agua. De forma análoga se debe adicionar el humectante, bactericida, fungicida, etc. para mantener los niveles de concentración requeridos en el baño de remojo reciclado.

En relación al peso total de las pieles saladas, en cada ciclo de remojo se pierde hasta una tercera parte del agua agregada. Esto se debe a que una parte es absorbida en la pileta, otra es derramada y el resto se pierde por evaporación. Habiendo filtrado las partículas gruesas como fibra, pelos y arena es aconsejable para realizar el reciclado almacenar temporalmente el agua del remojo en un tanque de almacenamiento.

Para eliminar parte de los sólidos suspendidos se puede airear los baños residuales, antes de reciclarlos generando una espuma que retendrá parte de los sólidos suspendidos. Estos materiales contaminantes (sales y lodos) que se acumulan deberán ser removidos periódicamente. Se recomienda secar y descargar estos lodos como residuos sólidos.

El reciclaje del baño de remojo debe ser cuidadoso, controlando que la concentración de sales no crezca, sobre todo teniendo en cuenta que el objetivo de esta etapa es eliminar la sal de las pieles. Además, puede ocurrir un ataque enzimático si el reciclado no es monitoreado correctamente.

El reciclaje de los baños residuales de remojo permite un ahorro de agua y de reactivos químicos empleados en el remojo en más de un 50%. Si se usan baños residuales de desencalado y purgado, sus sales pueden mejorar el remojo de las pieles, favoreciendo el hinchamiento de la piel, y facilitando la penetración de los reactivos químicos durante el pelambre. Si se reciclan los baños de remojo de pieles saldas, el contenido de sal común en la solución aumentará, por lo que el uso de bactericida puede no ser necesario. Sin embargo, se puede llegar a niveles tan altos de sal común, que se necesitara un lavado más profundo antes del pelambre.

Dentro de los beneficios ambientales permite la reducción del consumo de agua para remojo como así también de la carga contaminante del efluente.

(c) Descarnado

(i) Predescarnado

El proceso de Predescarnado consiste en realizar la operación de Descarnado antes del pelambre, logrando así reducir el consumo (ya que las pieles previamente descarnadas absorben menos agua y reactivos químicos) en la etapa de Pelambre posterior. De realizarse el Predescarnado el mismo debe ser efectuado apenas ingresan las pieles frescas provenientes del matadero y antes de cualquier operación, aun antes de salar las pieles.

Si bien el Predescarnado permite la eliminación de la carnaza en su totalidad, ciertas curtiembres optan por realizar además, un descarnado posterior para lograr una mejor calidad en el producto final. De esta forma se elimina cualquier remanente de carne o grasa que pudiera haber quedado. El ahorro al implementar el Predescarnado valida muchas veces que se realice el segundo descarnado.

Un buen descarnado depende de factores como contar con maquinaria bien mantenida, con cuchillas calibradas y exactamente ajustadas, para evitar otro descarnado después del pelambre, tener pieles relativamente limpias (es posible predescarnar pieles frescas sin lavarla; pero, si están muy sucias, se corre el riesgo de dañar las pieles por la diferencia de grosor debido a la presencia de estiércol o suciedad) y la longitud del pelo de los animales puede ser un problema en la máquina descarnadora.

En la Ilustración, se aprecia la apariencia de un cuero wet-blue procesado con cal de buena calidad, con una optimización de la máquina divididora y en el cual se puede atribuir al predescarnado la causa principal para estas mejoras. Se observa que no presenta rugosidades mejorando notablemente la apariencia del curtido al haber eliminado la carne adherida a la piel.



Ilustración 29. Wet-blue conpredescarnado, cal y optimizaciónde la divididora

El predescarnado permite la reducción de ciertos insumos como la sal en el curado de las piles frescas conservadas en la curtiembre; del agua, tensoactivos, humectantes y otros en el remojo de pieles frescas y saladas; y de la cal, el sulfuro y el agua en el pelambre de todas las pieles procesadas por la curtiembre. También, permite la reducción o eliminación de los costos de transporte y disposición final de los residuos (carnazas y recortes de pieles) y la reducción de la inversión y costos de operación de la planta de tratamiento.

Dentro de los beneficios ambientales permite la reducción del consumo de insumos en el pelambre debido a la reducción del peso de la piel. El predescarnado reduce generalmente de 20 a 25% el peso de pieles frescas, y de 10 a 15% el peso de pieles saladas. Si el predescarnado se realiza antes del salado y remojo, el consumo de insumos también disminuye en estas operaciones.

Los residuos del predescarnado y los recortes de piel antes del pelambre no contienen reactivos químicos, por los que se los puede regalar, vender o destinar para la alimentación de animales, recuperación de grasas para jabonería o utilizarlos como abono.

Se produce una reducción del peso de los residuos ya que cuando se realiza el predescarnado, el peso de las carnazas se reduce en comparación con el que se obtendría si se hace el descarnado después del pelambre, porque, durante el pelambre las carnazas absorben agua y reactivos²².

Además, existe una reducción de la contaminación de aguas residuales generadas, por ejemplo, en las operaciones de remojo y pelambre, debida principalmente a grasa, DBO y sólidos totales.

²² El contenido de agua en la carnaza es del 60% antes del pelambre y 80% luego del mismo.

Otros beneficios que se observan es que el predescarnado mejora la penetración de los reactivos químicos durante el pelambre, lo que facilita e incrementa la eficiencia de esta operación.

También, facilita el manejo de la piel, en particular en la descarnadora, y por consiguiente, el trabajo de los obreros porque la piel es más liviana y menos resbalosa que después del pelambre. Además, al disminuir el peso de la piel por el predescarnado, es posible aumentar el número de pieles a cargar en el fulón, lo que permite incrementar la producción con el mismo equipo y cantidad de reactivos.

Por otro lado, al reducir la contaminación de los baños de remojo y de pelambre, el predescarnado facilita el reciclado de estos baños.

(d) Pelambre

La operación de pelambre genera la mayor parte de la contaminación en una curtiembre. Se proponen a continuación, para reducir la carga contaminante de los efluentes, las siguientes técnicas:

(i) Control de las variables del pelambre

El control de las variables más importantes del pelambre (tiempo de operación; pH del baño; concentración de sulfuro) no solo afecta al rendimiento mecánico de la operación, influyendo en el grado de destrucción de pelo y por lo tanto a la calidad final del cuero, pero además, optimiza el consumo de reactivos químicos (sulfuro de sodio, cal, enzimas, etc.), agua y energía en esta etapa reduciendo así los costos económicos y la carga contaminante.

Para controlar estas variables primero se debe dosificar los reactivos químicos de cada baño para que se optimice el uso de los insumos. Esta dosificación óptima se logra en mayor o menor medida a través de la experimentación. De esta forma se logra que cada baño se prepare en base a una fórmula optimizada.

Una vez calculada la cantidad de insumos óptimos para el pelambre se debe controlar que se cumpla dicha dosificación (incluyendo el peso de las pieles y el volumen de agua). Para ello se debe contar con un sistema de medición y una balanza correctamente calibrada, ambos con un cierto grado de precisión y exactitud. Al igual que los otros insumos, el volumen de agua varía también en función del peso de las pieles.

También se puede controlar y optimizar el tiempo del pelambre para obtener mejoras ya que los químicos continúan actuando sobre las pieles aunque el fulón se encuentre detenido o mientras reposa la piel. Si los tiempos son más largos de los necesarios, los reactivos químicos continúan actuando sobre la piel y la dañan y se intensifica la destrucción del pelo lo que implica un efluente líquido más difícil de tratar.

Como la concentración de sulfuro es uno de los parámetros más influyentes en el tiempo de operación, si la empresa no logra reducir los tiempos, debe estudiar la posibilidad de reducir la concentración de sulfuros. Esto logra reducir la cantidad de reactivos químicos, aprovechar los tiempos muertos y evitar que el pelo se destruya íntegramente.

El control de las variables del pelambre permite no sólo mejorar la calidad de las pieles sino también el ahorro de agua y productos químicos y un ahorro en el tratamiento de efluentes.

Dentro de los beneficios ambientales permite la reducción del consumo de reactivos químicos y agua y la reducción de la carga contaminante en el efluente.

(ii) Reciclaje de los baños residuales del pelambre y de sus lavados

Estos baños residuales, debido a su alta concentración de sulfuros y cal, son aptos para la reutilización en un nuevo ciclo. Sin embargo, los sólidos suspendidos y parte de los sólidos disueltos deben ser eliminados de los mismos porque pueden crear problemas en el reciclaje. Si bien los sólidos disueltos no son fáciles de eliminar, los sólidos suspendidos pueden separarse con mayor facilidad.

Cuando finaliza la operación de pelambre, para recuperar el agua residual, se procede a filtrar la descarga antes de ser almacenada en un tanque recolector. Se hace pasar la descarga del pelambre por un tamiz inclinado, a fin de que los sólidos retenidos sean arrastrados hacia la base del tamiz por el líquido en movimiento, y éste pueda pasar con menor obstrucción a través de la tela (tela de nylon que es resistente en medio básico) utilizada como filtro.

Se estima que en cada ciclo de pelambre se pierde aproximadamente la mitad del agua debido a derrames, evaporación y absorción de agua en las pieles (hinchamiento). Por lo tanto se debe añadir agua al tanque recolector para reponer el volumen inicial del baño de pelambre. Luego se bombea el agua desde el tanque recolector al fulón para comenzar un nuevo ciclo de pelambre. Las cantidades calculadas de sulfuro y cal, necesarias para reiniciar la operación, se agregan directamente al fulón. Al término de la operación de pelambre, se vuelve a recuperar el agua residual de pelambre, repitiéndose el ciclo tantas veces sea posible²³.

Si bien se filtran los pelos del baño del pelambre durante la operación, siempre queda pelo remanente el cual debe ser filtrado inmediatamente. Como se mencionó antes, el prolongado contacto del pelo con las aguas del pelambre, hará que se destruya, haciendo más difícil su filtrado dejando así una mayor carga orgánica en los efluentes. Por este motivo no se recomienda implementar esta medida, a menos que se haya implementado el pelambre sin destrucción de pelo. Esto se debe a que la

²³ El reciclaje de aguas residuales de pelambre, es una técnica empleada en Europa desde hace 10 años. Algunas curtiembres en el mundo reciclan sus baños residuales, en forma rutinaria, hasta 10 veces.

eficiencia del pelambre se reduce por la presencia de sustancias orgánicas y sales disueltas en las aguas recicladas.

El reciclaje de los baños residuales del pelambre y de sus lavados permiten la reducción del costo de tratamiento de las aguas residuales y ahorros económicos por el menor consumo de agua y reactivos químicos (sulfuro, cal) ya que debido a la presencia de sulfuro y cal en el baño reciclado, la dosificación de estos productos puede ser reducida hasta en un 40 a 50% en el siguiente ciclo.

Dentro de los beneficios ambientales permite la reducción de la cantidad de descargas de agua, sulfuro y cal y de la cantidad de materia orgánica en el efluente.

La filtración de las aguas de pelambre reduce la carga orgánica contenida en el efluente de la curtiembre. Por cada tonelada de pieles frescas, se generan 150 Kg. de residuos o lodos que, en su mayor parte, quedan atrapados en el filtro. Los lodos contienen, además de materia orgánica (pelo, jabones por la saponificación de las grasas), materia inorgánica proveniente de los reactivos químicos adicionados (cal insoluble, carbonato de calcio).

(iii) Pelambre sin destrucción del pelo y reducción del consumo de sulfuro

Se han desarrollado varios métodos de pelambre destinados a reducir el consumo de sulfuro, uno de los principales contaminantes de las curtiembres, pero éstos aún no han logrado un impacto significativo. Sin embargo, si se han desarrollado metodologías para evitar la destrucción del pelo durante el pelambre, logrando una reducción en el consumo de sulfuro. De esta manera se recupera gran parte del pelo y se obtiene un efluente con menor carga orgánica.

El objetivo de estos métodos de pelambre es lograr el acondicionamiento de la piel para disolver la raíz del pelo (proceso de inmunización del pelo), y depilar el pelo sin dañarlo. Una vez que se extrae el pelo de la piel, este debe ser removido del fulón en forma inmediata, para evitar que el sulfuro lo dañe.

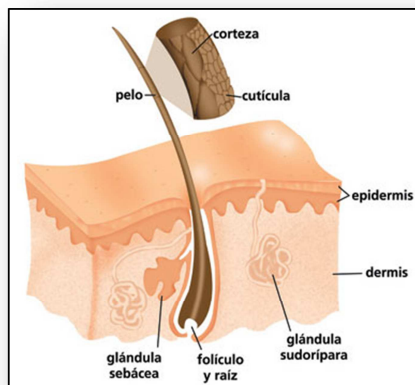


Ilustración 30. Capas de la piel.

Luego se procede normalmente con la operación de pelambre para extraer el pelo remanente que hubiese quedado y alcanzar la hinchazón requerida. Para lograr pieles más limpias durante la operación de encalado, se pueden agregar pequeñas cantidades de enzimas especializadas en disolver el material de la piel constituido por queratina.

Estos métodos de pelambre utilizan fulones que tienen sistemas de recirculación de baños, separación simultánea del pelo, control de pH, temperatura y flujo de agua.



Ilustración 31. Fulón con sistema de evacuación continua del líquido utilizado en pelambre hair-save

El pelambre sin destrucción del pelo, puede realizarse en combinación con otros métodos, como el pelambre enzimático o amínico, pero también es posible realizarlo a partir de un pelambre tradicional. Este estudio solamente revisa el último método puesto que es el más usado en las curtiembres europeas.

Pelambre con cal y sulfuro sin destrucción del pelo.

Con este método se acondiciona la piel con cal permitiendo que el pelo sea posteriormente depilado por el sulfuro, sin que sufra mayor destrucción. En este paso se adiciona solamente cal y agua a las pieles y se los deja en reposo por 2 horas aproximadamente. Es importante controlar los parámetros de oferta de cal, volumen de agua y tiempo de reposo.

Para el depilado de la piel se agrega sulfuro al mismo baño del paso anterior. El sulfuro penetra los folículos abiertos y ataca con mayor velocidad a la queratina de las raíces del pelo, que a la del pelo maduro. Esto permite que el pelo se quiebre en su raíz y salga relativamente integro. Para evitar que el pelo siga siendo atacado y, eventualmente destruido por la acción del sulfuro, se lo debe extraer del baño del pelambre inmediatamente después de haberse desprendido de la piel.

El pelo se extrae por medio de la filtración del baño del pelambre después de 2 horas de la adición del sulfuro cuando comienza a desprenderse de la piel. Luego el baño de filtrado debe retornar al fulón para continuar con la operación habitual de pelambre, a fin de completar la depilación de la piel y lograr un mayor hinchamiento.

Para iniciar la filtración, debe observarse si el avance del depilado, es satisfactorio, lo que normalmente sucede después de 1.5 a 2 horas de la adición del sulfuro. Esta puede realizarse mediante un filtro tipo side-hill, un filtro rotatorio u algún otro. Las pieles deben permanecer en el fulón mientras se extrae el baño de pelambre. Luego, el baño de filtrado debe retornar al fulón para continuar con la operación habitual de pelambre, a fin de completar la depilación de la piel y lograr un mayor hinchamiento.

Se debe tener en cuenta para aplicar este método que durante el acondicionamiento de la piel, un hinchamiento excesivo de la piel, por una concentración elevada de cal y/o un prolongado tiempo de acondicionamiento, dificultará o evitará el ingreso de sulfuro a las raíces del pelo. Esto provocará la ruptura del pelo en diferentes partes a su raíz, lo que disminuye la calidad del cuero ya que el pelo es más difícil de separar.

Método con sulfuro ácido de sodio (NaHS) y cloruro de calcio (CaCl₂).

En este método primero se remojan las pieles en un baño básico (pH alrededor de 10 que evita la generación de sulfuros) de solución de NaHS y de cloruro de calcio (CaCl₂). Una vez que los reactivos químicos hayan penetrado por debajo del folículo del pelo, la solución de remojo es drenada, y reciclada para el remojo de un próximo lote de pieles.

Luego se les añade una solución de hidróxido de sodio a las pieles, que reacciona con la piel liberando sulfuro activo que destruye la raíz del pelo y lo separa de la piel²⁴. El pelo, como en el método anterior, puede ser recuperado por medio de simple filtración, y la solución filtrada puede ser reciclada. Otra ventaja de éste método es que no se debe tratar a los lodos con cal.

Pelambre enzimático

Se puede combinar enzimas (proteasas y queratinas) con sulfuro para remover más eficientemente el pelo. Sin embargo, aunque se logra reducir el consumo y descarga de sulfuro, así como la generación de malos olores, éste método aumenta el

²⁴ La penetración de los iones oxidrilos al interior de la piel transforma el ion HS en sulfuro activo (S₂), el cual destruye la base del pelo y lo separa de la piel.

consumo de agua. Esto se debe al enjuague adicional requerido para eliminar las enzimas, además de necesitar un mayor control de las variables de operación.²⁵

Con el uso de estas enzimas se logra reducir la mitad de la contaminación de la operación de pelambre y alrededor del 75% del consumo en sulfuro. A diferencia de los métodos anteriores, el agregado de enzimas trae como consecuencia la necesidad de revisar el sistema de tratamientos y estudiar el impacto de los mismos sobre la calidad de los efluentes.

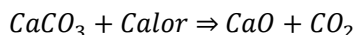
El pelambre enzimático es un proceso más costoso, pero esto puede compensarse con la reducción del consumo de sulfuro.

El pelambre sin destrucción del pelo y reducción del consumo de sulfuro permite menores costos en el tratamiento del efluente y el manejo de lodos. Dependiendo del método utilizado, puede reducirse el costo de reactivos químicos, por su menor consumo debiendo estudiar cada curtiembre la factibilidad de las diferentes posibilidades.

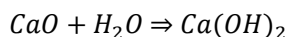
Dentro de los beneficios ambientales permite la reducción de la carga orgánica en el efluente al evitar la disolución del pelo, permite una mayor facilidad en el manejo de los residuos (pelo, lodos) que los lodos tradicionales y un aprovechamiento del pelo recuperado (por ejemplo como abono). En muchos casos, permite la reducción del consumo de sulfuro y de su cantidad descargada en el efluente reduciendo los malos olores, en el caso de pelambre amínico el olor puede ser peor.

(iv) Control de calidad de la cal en el pelambre

La cal viva (CaO) es un producto comercial que se obtiene a partir de la descomposición térmica de la piedra caliza, la cual está constituida principalmente de carbonato de calcio (CaCO₃). La reacción de descomposición térmica del mismo es:

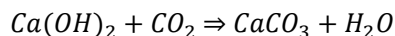


La mayor impureza de la cal viva obtenida como producto de la reacción precedente, es su propia materia prima (es decir, el CaCO₃). La cal es de buena calidad cuando su contenido de CaO es superior al 75%; y es de excelente calidad cuando sobrepasa el 90%. En presencia de agua, se hidrata y formal denominada cal apagada o “muerta”, o hidróxido de calcio (Ca (OH)₂), según la siguiente reacción:



²⁵ Últimamente, sin embargo, se han desarrollado nuevas enzimas que se inactivan a las 12 horas y no se necesitan lavados adicionales para eliminarlas. Los resultados dependen mucho del manejo del proceso.

Más aun, el CaCO_3 , como impureza de la cal, también se forma por la reacción de la cal “muerta” ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) con el dióxido de carbono (CO_2) del aire, según la siguiente reacción:



Por lo tanto para un determinado grado de calidad del cuero, la dosificación de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que se agrega al baño de pelambre depende de la calidad de la cal.

La calidad de la cal también depende del contenido de arena en la misma, si esta es muy elevada (superior al 40% en volumen de la cal) no solo reduce el contenido de hidróxido de calcio, sino que produce daños a la piel. En estos casos se puede disolver la cal en agua, sedimentar la arena, y luego añadir la solución al baño de pelambre.

El beneficio fundamental del control de calidad de la cal en el pelambre se deriva del hecho de que se obtiene una piel de mayor calidad, ya que de la cal depende la magnitud y homogeneidad del hinchamiento de la piel en tripa. Se evita, asimismo, las manchas de carbonato de calcio (CaCO_3) y las rayas causadas por las arenillas. Este control permite reducir los costos asociados a la disposición final de los lodos generados por los residuos inactivos en la cal.

Dentro de los beneficios ambientales permite una reducción de los residuos inactivos contenidos en la cal (CaCO_3 , arena y otros), ya que el uso de una buena cal reduce el volumen de lodos generados, debido a que las sustancias inactivas están en menor cantidad y un mayor aprovechamiento de la piel, vista como un recurso natural.

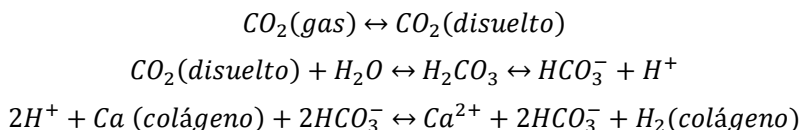
(e) Desencalado y Purga

Las medidas desarrolladas en esta sección si bien impactan positivamente reduciendo la contaminación no resultan tan atractivas económicamente. Las mismas dependen de la disponibilidad de los reactivos químicos sustitutos en el mercado y de la relación de costos de estos con las sales de amonio se utilizan corrientemente.

Una reducción en el consumo de sales de amonio incide significativamente en los costos de producción y además, la presencia de dichas sales, del sulfato de calcio (CaSO_4) y de otros compuestos en el efluente, encarecen el tratamiento final.

(i) Desencalado con dióxido de carbono (CO_2)

La implementación de dióxido de carbono en esta etapa es una técnica muy difundida y limpia que disminuye el daño ambiental que causan las sales de amonio utilizadas comúnmente. La reacción del dióxido de carbono con el calcio incorporado en el colágeno de la piel encalada es:



Los iones Ca^{2+} y HCO_3^- formados luego de la reacción se mantiene en solución y son eliminados por drenaje. Para que la piel no se malogre se deben evitar la precipitación de calcio que forman las “manchas de cal”. Para esto se agrega un exceso de dióxido de carbono.

Esta técnica de desencalado genera burbujas de CO_2 en su baño. El mismo es introducido en la solución de distinta forma según el fulón en que se realice el desencalado. El CO_2 puede ser inyectado directamente en el baño, como es en el caso de los fulones tradicionales o puede ser introducido a través de sistemas de recirculación en el caso de fulones equipados lo que asegura la homogenización de la concentración de CO_2 en el baño.

Para el abastecimiento de dióxido de carbono se pueden utilizar los cilindros de alta presión comúnmente suministrado por proveedores locales. En ese caso, es necesaria la instalación de un intercambiador de calor, ya que el gas sale a bajas temperaturas. Alternativamente, podría utilizarse el dióxido de carbono gaseoso proveniente de la combustión de la caldera, que en general poseen las curtiembres, pero previamente se debe disminuir su temperatura y liberarlos de hollín.

Al realizar esta operación se debe prestar atención a que el burbujeador de CO_2 se encuentre inmerso en las aguas del baño de desencalado. El CO_2 que ingresa debe disolverse en su totalidad evitando una expulsión fuera del baño. Para no caer en un consumo elevado de CO_2 debe regularse el flujo del mismo. Según pruebas realizadas el proceso de desencalado con CO_2 es más rápido si se trabaja con temperaturas cercanas a los $35^\circ C$, evitando temperaturas mayores que podrían deteriorar pieles.

Es recomendable controlar el pH de trabajo, ubicándose el pH final óptimo entre 8 a 8,5. Como un exceso de CO_2 disminuye el pH se debe detener el suministro si el pH baja de 8. Si esto sucede, no se puede asegurar la acción óptima de las enzimas de purgado por lo que se deberán adicionar otras capaces de trabajar a pH menores o neutros. Además, si el pH baja de 8 y existe sulfuro remanente, se formará sulfuro de hidrogeno, gas venenoso, pudiendo alcanzar contracciones toxicas, para lo cual se debe usar oxidante de sulfuro.

El desencalado con CO_2 requiere de un mayor tiempo de penetración que el sulfato de amonio, lo que no es relevante para las pieles delgadas o pieles divididas. Pero si se trata de pieles gruesas sin dividir se hace necesario agregar pequeñas dosis de sales de amonio, ácido bórico o de auxiliares orgánicos para evitar tiempos de reacción prolongados.

Se pueden utilizar otros reactivos adicionales que no contengan amonio como sales de ácidos orgánicos débiles si es que no se logra un desencalado eficiente usando solo CO_2 .

Los beneficios económicos del desencalado con dióxido de carbono dependen principalmente de las relaciones entre el costo del CO_2 y el de los reactivos de amonio. Sin embargo, se puede generar ahorros importantes al reducir el costo de tratamiento de los parámetros del nitrógeno y DQO contenido en el efluente.

Dentro de los beneficios ambientales permite una disminución de la carga de nitrógeno contenida en el efluente, así como la eliminación del olor a amoníaco. Las descargas de nitrógeno pueden reducirse desde 3.8 kg/t, en las operaciones convencionales con sales de amonio, hasta 0.02kg/t en el desencalado con CO_2 . Asimismo, se podría reducir el aporte de DQO del desencalado en los casos en que exista una presencia significativa de iones cloruro, que ayudan a la oxidación del amonio.

(f) Piquelado y curtido

En esta sección se desarrollaran dos medidas a emplear para reducir las descargas de cromo. La primera se refiere a la optimizando de los parámetros del curtido y la segunda al reciclaje y recuperación de los baños residuales de curtido al cromo a partir de su precipitación y separación.

(i) Optimización de los parámetros del curtido al cromo

La optimización de los parámetros del curtido al cromo pretende lograr un mejor aprovechamiento del insumo y a su vez reducir la cantidad contenida de cromo en los efluentes líquidos que se generan en esta etapa.

El porcentaje en peso de cromo que se fije al colágeno de la piel en relación a la cantidad de cromo utilizado determina la eficiencia del proceso. El cromo fijado al colágeno de la piel permanece en el cuero aun después de las posteriores etapas de curtido donde puede ocurrir la lixiviación del cromo por los lavados y escurrimientos.

Por unidad de peso a ser curtida se añade al baño un porcentaje en peso de óxido de cromo. A este porcentaje se lo conoce como la oferta de cromo. Cuando el agotamiento de cromo ofertado es alto, la eficiencia del cromo también lo es, lo que significa que la cantidad total de cromo residual en el baño es baja.

Para optimizar la concentración de cromo en solución se debe controlar el pH, la temperatura, el tiempo de curtido y la acción mecánica. Así, se logra minimizar el exceso de oferta de cromo logrando el mayor agotamiento posible del cromo disuelto en el baño. Cuanto mayor sea el pH final del curtido, mayor será la cantidad de cromo fijada en el colágeno. Sin embargo, un aumento del pH puede ocasionar efectos no deseados como la precipitación de cromo como hidróxido de cromo manchando la piel. Es por esto que el pH debe aumentarse a medida que se reduce la concentración de cromo en la solución lo que se consigue dosificando basificante en el transcurso de la operación.

Por otro lado, un aumento en la temperatura (siempre dentro de un rango óptimo), permitirá una mayor fijación del cromo en el colágeno. Nuevamente, se debe

tener cuidado de no excederse en la elevación de la temperatura que puede causar daños en la piel. A su vez, un mayor tiempo de proceso (siempre dentro del rango óptimo) permitirá que mayor porcentaje de cromo se fije sobre el colágeno.

A medida que transcurre el tiempo, y se produce la transferencia de cromo a la piel, la concentración de cromo en el líquido comienza a ser no homogénea. Esto ocurre sobre todo con el líquido curtiente que queda entre las pieles, por lo que ciertas pieles o partes de ellas quedan en contacto con líquidos de diferente concentración de cromo, y velocidades de reacción variables.

De aquí, se desprende la importancia que posee la agitación mecánica del fulón para garantizar una concentración homogénea del cromo y de los demás reactivos químicos presentes en el líquido curtiente, permitiendo el contacto homogéneo y permanente del líquido con toda la superficie de la piel.

Para lograr una penetración uniforme de cromo en la piel, sin prolongar el tiempo de baño necesario para que todas las pieles completen la reacción, es indispensable una agitación programada e intensa. La intensidad quedara establecida por la velocidad de rotación del fulón que serán determinadas experimentalmente en cada planta.

La cantidad en peso de cromo en solución por unidad de volumen en la solución de curtido (concentración) obviamente cambia en función del volumen de agua con la que se prepara el baño. Por lo que se es posible preparar un baño de mayor concentración disminuyendo el porcentaje de agua. Pero existe un límite para la reducción de este porcentaje ya que la piel a ser curtida precisa de un volumen mínimo de agua que permita la operación mecánica del curtido sin dañar la piel.

En conclusión, las curtiembres pueden establecer de forma experimental la reducción de agua en el baño de curtido que no afecte sus procesos para maximizar la concentración de cromo en la solución. Es decir, que no presente inconvenientes operativos ni daños a la piel. Además, la optimización de los parámetros del curtido al cromo permite una significativa reducción en el consumo de reactivos de cromo.

Dentro de los beneficios ambientales permite una disminución del volumen de las aguas residuales y una reducción de las descargas de cromo al efluente.

(ii) Reciclaje de los baños residuales del curtido al cromo

El reciclaje de los baños residuales del curtido al cromo provenientes de la etapa de curtido o del escurrimiento de cuero posterior a esta etapa es una práctica que se ha generalizado en los últimos años debido a la disminución que se logra en el consumo de cromo y en las descargas del mismo en el efluente.

La eficiencia del curtido, la practicas de reciclaje utilizadas, la calidad de la filtración, el volumen de cromo en el baño residual y la cantidad de materia orgánica y sales acumuladas, entre otras harán que el número de baños aptos para el reciclaje sean variables y queden determinados a criterio del curtidor en base a la viabilidad

técnica y económica. Los factores antes mencionados marcaran la eficiencia del reciclaje, esto es, la capacidad de poder asimilar el cromo presente en el baño sin afectar la calidad del cuero.

Es viable reciclar desde la mitad hasta la totalidad del baño (según los volúmenes de agua utilizados) cuando se realizan las etapas de piquelado y curtido en el mismo baño. Sin embargo, debido a que en la etapa de piquelado, en general, se utiliza menos agua que en la etapa de curtido y que parte de ella es eliminada en estas operaciones, el volumen del baño reciclado de esta forma presenta dificultades en su manejo. El volumen de agua empleado, en estas operaciones, varía según se caliente el baño con agua caliente o vapor controlado.

La técnica para el reciclaje de las soluciones de piquelado y curtido juntas incluye recuperar el baño residual del curtido, filtrándolo previamente a través de un tamiz inclinado para separar los sólidos suspendidos. Los sólidos disueltos constituyen un problema para el reciclaje y necesitan un control de la concentración de sales que puede realizarse midiendo, por ejemplo, la densidad del baño residual filtrado. Este se bombea a un tanque recolector, donde los sólidos remanentes sedimentan. Este baño, si se trata de un curtido convencional, por lo general tiene entre 20 a 30% del cromo adicionado al inicio del proceso. Las concentraciones de sal común y de ácidos en el baño residual disminuyen por el agregado de agua durante el curtido y por el agua proveniente de las mismas pieles. Para determinar la concentración del cromo residual, debe analizarse una muestra del baño residual. En base a este análisis, se establece la cantidad de cromo a adicionar para alcanzar las condiciones requeridas para el curtido.

Se deben mudarlos reactivos químicos, como sal común, ácidos y otros a sus concentraciones iniciales para la reconstitución del baño de piquelado, como así también deben ajustarse el pH y la temperatura. Se deberá reducir paulatinamente con cada ciclo de reciclado, la cantidad de sal común agregada para reconstituir la solución para no provocar la acumulación de sales en la solución reciclada. Para verificar si la solución reconstituida es la óptima, se debe medir el pH, para controlar la cantidad de ácido adicionado, y la densidad de la solución para controlar la adición de sal común. Luego, el baño reconstituido se bombea del tanque recolector al fulón, para piquelar y curtir una nueva partida de pieles. La presencia de cromo en el baño del piquelado reconstituido no interfiere en el piquelado de las pieles.

Una vez concluida la operación de piquelado, se adiciona la sal de cromo en las cantidades requeridas para el curtido. Y al finalizar el curtido, el baño residual puede ser nuevamente recuperado para repetir el ciclo.

En la página siguiente, en la ilustración 32, se grafica el diagrama de Reciclaje de los baños residuales del curtido al cromo.

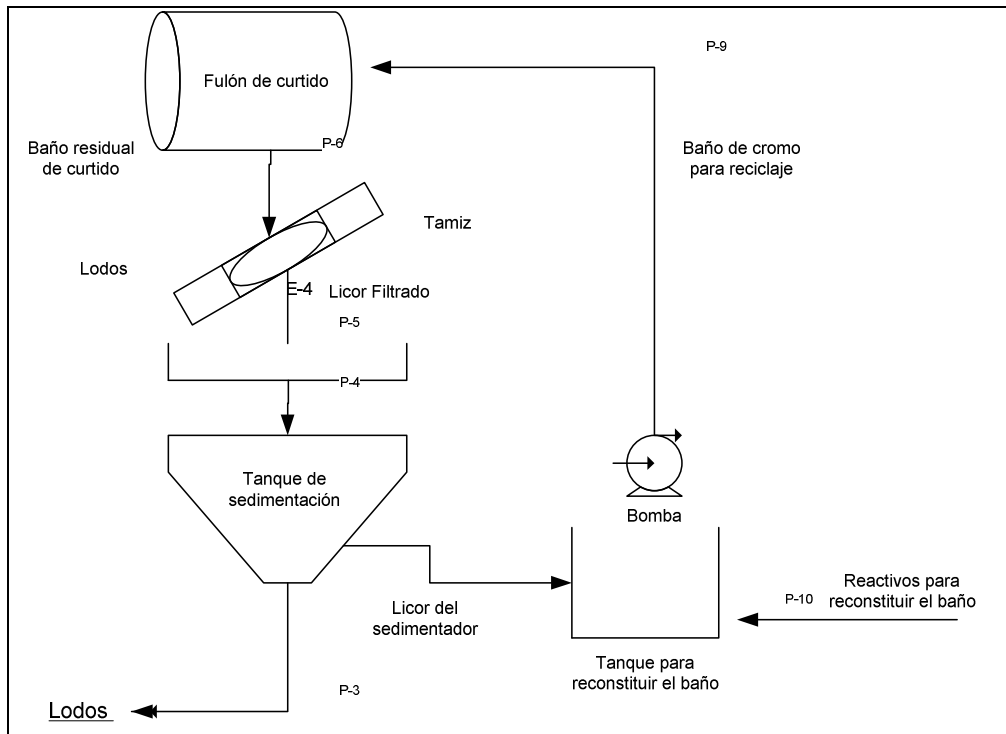


Ilustración 32. Reciclaje de los baños residuales del curtido al cromo.

El reciclaje de los baños residuales del curtido al cromo permite la reducción de los costos de producción por el menor consumo de sales de cromo, agua y sal común. Además, los costos de implementación de las operaciones de reciclaje son bajos. También se observa una reducción en el costo de tratamiento de las aguas residuales.

Dentro de los beneficios ambientales permite una reducción de un 20 a 25% en el consumo de cromo y en la descarga de cromo a efluente, una reducción del consumo de sal y en la descarga de sal al efluente y una reducción del consumo de agua.

(g) Post-curtido del cuero

Esta etapa comprende las operaciones de neutralización a fin de elevar el pH del cuero a un valor inicial apto para realizar las operaciones posteriores: el recurtido que provee más cuerpo y, en algunos casos, más resistencia al cuero, incluyendo características de manejabilidad, suavidad y uniformidad en las propiedades físicas del cuero; el teñido que le otorga tonalidad y uniformiza el color de un lote de cueros; y el engrasado que restituye el contenido graso del cuero confiriéndole ciertas características físicas al producto acabado, como su flexibilidad. Si bien estas operaciones pueden llevarse a cabo por separado, en la práctica se realizan dos o más etapas en forma simultánea. Por ejemplo, el recurtido y neutralizado normalmente se realizan en un mismo baño; el teñido y engrasado en otro; e incluso, es posible realizar las cuatro operaciones en el mismo baño.

En general, las altas temperaturas (60°C), la baja oferta de reactivos y la alta concentración de los mismos (mediante el uso de baños cortos, con una cantidad de agua menor o igual a 10%), contribuyen a un alto agotamiento de los reactivos utilizados en las operaciones de post-curtido.

(i) Neutralización y recurtido

Para asegurar que no se desperdicie reactivos, que no se incremente la descarga de sales al efluente de forma innecesaria, y que el pH del baño y el de la solución intersticial de los cueros estén próximos unos del otro al final de las operaciones se necesario regular correctamente el agregado de sales neutralizantes.

(ii) Teñido

A continuación se detallan algunas técnicas y tecnologías que reducen el impacto ambiental de los colorantes y de otros residuos de la etapa de teñido. El tipo de recurtido, de teñido, la concentración del colorante y la técnica usada determinaran las características del agotamiento del baño de esta etapa.

Mediante la minimización de la cantidad de reactivos, colorantes y auxiliares se reducirían las mermas logrando un uso más eficiente de los insumos e inclusive con la posibilidad de reciclarlos.

También, existe la posibilidad de sustituir el uso del amonio como agente penetrante sustituyéndolo completamente en la mayoría de los casos.

Alternativamente, la utilización de sintanos neutralizantes, de reactivos aniónicos de curtido sintéticos o naturales previo al teñido, de un baño de teñido frío en un periodo corto, de un mejor control de pH en la sección transversal del cuero y el incremento del tiempo de la penetración ayudan a la penetración a través de la piel.

Otra alternativa, es reducir las emisiones de polvo sustituyendo los colorantes de polvo por colorantes líquidos. Estas emisiones al aire pueden ocurrir antes, durante y después del proceso de teñido, durante el pesaje de los polvos o al momento de ser mezclados. Sin embargo, el uso de colorantes líquidos puede traer aparejados un aumento de los costos operativos por el mayor precio del tinte líquido, los problemas de infraestructura por el espacio requerido para almacenar los distintos colores de las partidas de producción y los problemas de estabilidad que se pueden presentar en los tintes líquidos durante el tiempo de almacenamiento. Además existe el costo predecible de adaptación de los procesos existente de teñido para el uso de tintes líquidos, debiéndose asumir los costos respectivos.

Finalmente, se pueden aplicar procedimientos para asegurar un alto agotamiento de los tintes como el de finalizar el teñido a pH bajos, pero siempre

mayores a pH 4 de manera de evitar la disolución y lixiviación del cromo contenido en el cuero curtido.

(iii) Engrasado

Para disminuirla contaminación de los efluentes por los licores engrasantes provenientes de la etapa de engrasado de los cueros se deben utilizar procesos de alto agotamiento para reducir la cantidad eliminada de licor a los efluentes.

Para lograr procesos de alto agotamiento se debe realizar el engrasado con un pH lo más cercano a 4 posible (un pH menor beneficiará la lixiviación del cromo del cuero). Es posible lograr agotamientos de engrasantes en el orden de 96-99%, pero un agotamiento de licor engrasante, equivalente al 90%, puede ser considera aceptable.

Asimismo, la adición de polímeros anfóteros contribuye a un alto agotamiento de engrasantes y a disminuir considerablemente la DQO en el efluente. Además, los polímeros pueden funcionar como recurtientes y engrasantes. La descarga de DQO de las operaciones de post-curtido puede ser reducida de 30-40 kg DQO/t piel, cuando se aplica los polímeros y procedimientos de alto agotamiento.

(iv) Secado

El secado forzado con la utilización de maquinarias es una de las etapas que más energía demanda en una curtiembre después de la planta de tratamiento de aguas residuales. Para optimizar el uso de energía en esta operación, se pueden incorporar sistemas de recuperación de energía mediante bombas de calor, ya que el calor residual puede ser usado para otras operaciones como en el secado de lodos.

También se pueden utilizar máquinas para secado a baja temperatura que logran un bajo consumo de energía, aunque en tienden a prolongar los tiempos de secado. Existe la posibilidad, además, de optimizar el proceso de escurrido para extraer la máxima cantidad de agua de los cueros previo al secado.

3. *Mejoras en el tratamiento de desechos*

Para una efectiva reconversión industrial, se proponen formas alternativas o complementarias para el tratamiento de los desechos que reducen el impacto ambiental y satisfacen las normas más exigentes de calidad y servicio.

A continuación se presentan los motivos de la importancia de tener que tratar adecuadamente cada tipo de contaminante.

Contaminante	Motivo de la importancia
Sólidos suspendidos	Los sólidos suspendidos pueden llevar al desarrollo de depósitos de barro y condiciones anaerobias, cuando los residuos no tratados son volcados en el ambiente acuático. Además permite la adsorción de contaminantes
Materia orgánica biodegradable	Compuesta principalmente de proteínas, carbohidratos y grasas, por lo general, se mide en términos de DBO y DQO. Genera una alta mortalidad de vida acuática. Si es descargada sin tratamiento al medio ambiente, su estabilización biológica puede llevar al consumo del Oxígeno natural y al desarrollo de condiciones sépticas.
Microorganismos patógenos	Los organismos patógenos existentes en las aguas residuales pueden transmitir enfermedades.
Nutrientes	Tanto el Nitrógeno como el Fósforo, junto con el Carbono, son nutrientes esenciales para el crecimiento. Cuando son lanzados en el ambiente acuático, pueden llevar al crecimiento de la vida acuática indeseable. Un Crecimiento excesivo de algas genera la eutrofización del cuerpo receptor, toxicidad para los peces (por presencia de amonio), enfermedades en niños (por los nitratos presentes) y contaminación del agua subterránea.
Contaminantes importantes no biodegradables	Compuesto orgánicos e inorgánicos seleccionados en función de su conocimiento o sospecha de carcinogenicidad elevada toxicidad. Muchos de estos compuestos se encuentran en las aguas residuales generando espumas (detergentes), reducción de la transferencia de oxígeno y malos olores.
Materia orgánica refractaria	Esta materia orgánica tiende a resistir los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Ejemplos típicos incluyen detergentes, pesticidas agrícolas, etc.

Metales Pesados	Los metales pesados son normalmente adicionados a los residuos de actividades comerciales e industriales, debiendo ser removidos si se va a usar nuevamente el agua residual. Estos generan alta toxicidad, inhibición al tratamiento biológico de las aguas residuales, problemas con la disposición de los barros en la agricultura y contaminación del agua subterránea.
Sólidos inorgánicos disueltos	Componentes inorgánicos como el calcio, sodio y sulfato son adicionados a los sistemas domésticos de abastecimiento de agua, debiendo ser removidos si se va a reutilizar el agua residual.

Tabla 7. Consecuencias de los desechos

(a) Efluentes Líquidos

Entre los efluentes líquidos que deben ser enviados a disposición final se encuentran los sulfatos y los líquidos con cromo disuelto.

(i) Compuestos de Azufre

Un baño de pelambre, o parte de éste, que ya no pueda ser reciclado y tenga que ser descartado, debe ser previamente tratado para eliminar el sulfuro, por oxidación, antes de su descarga. Esto se debe a que los sulfuros disminuyen la capacidad del medio de consumir oxígeno. Además, este compuesto en medio acuoso desprende ácido sulfúrico, mientras que en medio gaseoso desprende ácido sulfhídrico (ver efluentes gaseosos más adelante). El primero es altamente corrosivo, mientras que el segundo es inflamable, incoloro, tóxico y odorífero.

Para este ácido, no existe antídoto que pueda suministrarse para contrarrestar sus efectos en el aparato respiratorio, sistema cardiovascular, gastrointestinal, dérmico y ocular en las personas. Por lo tanto, el tratamiento consiste en medidas de apoyo. Además esta sustancia es peligrosa para el medio ambiente debido a la desviación del pH y a la formación de sulfato sódico. Se debe prestar especial atención a este último compuesto debido a que no es biodegradable ni bioacumulable.

Se debe tener cuidado de que el ácido sulfúrico no esté en contacto de sustancias inflamables o combustibles, ya que al ser un oxidante fuerte reacciona violentamente con estos. Además, al ser un ácido fuerte, reacciona violentamente con las bases y es corrosiva para la mayoría de los metales más comunes, originando hidrógeno (gas inflamable y explosivo). Al reaccionar con el agua desprende calor.

Es por todo esto que se debe mantener en tanques herméticos, sin que entren en contacto con el agua, con la correcta señalización. Se deberá neutralizar, a la brevedad posible, los derrames de ácido sulfúrico en el suelo. Es normal que una fracción significativa del ácido derramado en el suelo sea neutralizada por los

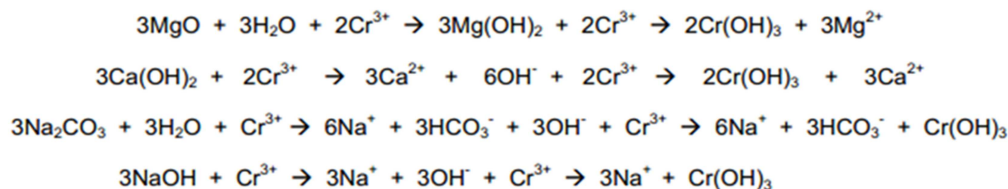
constituyentes del propio suelo. Sin embargo y como medida precautoria, se deberá añadir cal para completar la neutralización.

(ii) Cromo disuelto

Para el tratamiento del cromo disuelto existen cuatro métodos muy importantes: la reducción y precipitación, la adsorción, el intercambio iónico y la utilización de arcillas aniónicas.

Reducción y precipitación

Como se comentó anteriormente, el proceso de reducción y precipitación del cromo consiste en remover las grasas sobrenadantes y filtrar los baños antes de procesarlos. Para esto se debe elegir un agente precipitante. Cuanto más insoluble sea el agente precipitante (de carácter básico) la velocidad de suministro de oxidrilos será más lenta, lo que conduce a la formación de un precipitado más grueso y, por lo tanto, más fácilmente separable, aunque requiere de mayor tiempo para la precipitación del cromo. Según estos criterios. Por su poca solubilidad, el agente precipitante ideal sería el óxido de Magnesio, seguido por el hidróxido de calcio, el carbonato de sodio y el hidróxido de sodio según las siguientes reacciones:



A la hora de seleccionar el reactivo se debe tener en cuenta que la adición de hidróxido de sodio o de calcio eleva rápidamente el pH, ocasionando una rápida precipitación del hidróxido de cromo y formando un lodo voluminoso. Para poder separar los sólidos del agua ocluida en este lodo se necesita pasarlo por un filtro de tipo prensa. Para facilitar y mejorar la precipitación se pueden utilizar además agentes floculantes con la ventaja de que la separación del precipitado solo requiere del drenado del agua.

Si se usa hidróxido de sodio, éste debe ser disuelto en la menor cantidad de agua posible y añadido al baño residual de curtido lentamente y con agitación continua. Controlando el pH, para que no se pase el rango óptimo. En caso de emplear hidróxido de calcio, éste debe ser añadido en forma sólida, con agitación continua.

Con respecto al óxido de magnesio (sólido), este al ser una base débil, ocasiona una lenta precipitación del hidróxido de cromo, el cual forma un lodo denso, con grandes cristales, lo que permite su fácil decantación. Cualquier exceso de incorporación de este hidróxido no causará que el pH suba más allá de 10, de modo que la redisolución del lodo no es significativa. Mientras más ácida sea la solución del baño residual, se requerirá una mayor cantidad de óxido de magnesio.

Con respecto al criterio económico, el precipitante más barato es el hidróxido de calcio, seguido por el hidróxido de sodio, el carbonato de sodio y, el más caro, el óxido de magnesio.

Independientemente del agente precipitante que se elija, este debe ser añadido al baño residual agitando continuamente. Se debe controlar el pH y la temperatura durante el proceso (aproximadamente un pH de 10 y una temperatura de entre 35°C y 40°C). Hay que tener en cuenta que a mayor concentración de agentes enmascarantes y otros compuestos orgánicos se requerirá mayores temperaturas. También se deberá controlar el tiempo de precipitación, tomando hasta 3 horas según diversos estudios²⁶. La formación de los lodos se puede reducir usando polímeros floculantes, este debe sedimentarse mediante reposo de una noche o 24 horas.

Finalmente se deberá eliminar el líquido sobrenadante y filtrar los lodos sedimentados mediante el filtro de prensa antes mencionado.

Si bien este método es muy ineficaz, es el más utilizado en la industria ya que produce una gran cantidad de lodos y no se puede recuperar el cromo precipitado, haciéndolo un método muy costoso.

Adsorción

La adsorción se considera como un método eficiente para eliminar metales pesados presentes en aguas residuales²⁷. Diversos materiales adsorbentes se han probado para eliminar el cromo en solución acuosa, entre estos materiales se destacan el carbón activado, alúmina activada²⁸, zeolitas naturales y varios biosorbentes.

Existen diferentes formas de carbón activado, las más usadas son el carbón activado granular (CAG) y el carbón activado en polvo (CAP). Recientemente, se ha desarrollado una nueva presentación de carbón activado que es la fibra de carbón activado (FCA).

Las FCA se pueden fabricar en forma de tela o fieltro, tienen una estructura porosa y presentan varias ventajas en comparación con los carbones granulares, entre éstas sobresalen baja caída de presión, alta capacidad y rápida velocidad de adsorción.

²⁶Si se usa como agente precipitante algún hidróxido, se forma un lodo de óxido de cromo hidratado y una suspensión de partículas muy finas, por lo que se requieren tiempos más largos de sedimentación y filtración.

²⁷Fuente: Aggarwal et al., 1999 y Selvi et al., 2001

²⁸Este tratamiento se utiliza para atraer y eliminar contaminantes que tengan iones con carga negativa, como el arsénico y el fluoruro.

Las CAG son más utilizadas en el tratamiento de aguas que las CAP por su mejor rendimiento. Las CAP es una opción más económica que se puede agregar a una estructura de tratamiento ya existente, siendo una buena alternativa para respuestas a corto plazo, sobre todo para el tratamiento de deficiencia de sabor y color en el agua. Las CAP además funcionan rápida y eficazmente pero está limitado a depuraciones de menor escala que las CAG, y se vuelve muy costoso si es necesario usarlo de manera continua. Al terminar el proceso es necesario eliminar el polvo usando filtros.

En cuanto a las CAG, de diámetro entre 10 y 100 veces mayor a las CAP, estas se distribuyen típicamente en un lecho o columna a través de los cuales se hace pasar el baño residual. Como estos sistemas además se atrae materia orgánica disuelta orgánicamente y en su mayoría inocua, necesitando de un monitoreo cuidadoso para mantener activado el carbón. La capacidad de adsorción de un CAG aumenta si disminuye el pH de la solución e incrementa la temperatura.

Intercambio iónico

El intercambio iónico es un sistema común de tratamiento de agua que se puede adaptar a cualquier tamaño de instalación de tratamiento. El proceso de tratamiento por intercambio iónico utiliza resinas especiales para eliminar contaminantes inorgánicos cargados eléctricamente como arsénico, cromo, nitrato, calcio, radio, uranio, exceso de fluoruro del agua y en especial cromo.

Cuando el agua residual se hace pasar a través de una serie de cordones de resina, intercambia sus contaminantes cargados eléctricamente por los iones inocuos cargados y depositados en la superficie de la resina. Las resinas de intercambio iónico almacenan entonces los contaminantes que hayan atraído. Debido a este proceso de acumulación, es necesario limpiar periódicamente las resinas con una solución que recargue su contenido de iones inocuos intercambiables.

La resina de intercambio iónico viene en dos presentaciones: resinas catiónicas, las cuales intercambian cationes como calcio, magnesio y radio, resinas aniónicas, utilizadas para eliminar aniones como nitratos, arsenatos o arsenitas. Usualmente, ambos se regeneran con una solución salina (cloruro de sodio). En el caso de las resinas catiónicas, el ión de sodio desplaza el catión del sitio de intercambio; y en el caso de las resinas aniónicas, el ión de cloruro desplaza el anión del sitio de intercambio. Como norma, las resinas catiónicas son más resistentes a la contaminación que las resinas aniónicas. Se pueden diseñar las resinas para tener preferencia por iones específicos, de manera que el proceso se pueda adaptar fácilmente a una amplia gama de contaminantes diferentes.

Utilización de arcilla aniónica

La arcilla aniónica se refiere a una mezcla de dolomita, óxido de calcio, agua desionizada, mezclada durante 12 horas, luego filtrada y secada a 50°C. Este método es una alternativa simple y económica cuando se trata de pocas cantidades de

efluentes de este tipo. Esto se debe principalmente a la baja eficiencia de los métodos existentes de activación de la arcilla. Sin embargo, el proceso de adsorción de cromo es una operación reversible, esto significa que la arcilla se puede regenerar, y de esta manera recuperar y recircular el cromo a otros procesos.

(b) Efluentes Sólidos

Como se comentó anteriormente, entre los efluentes sólidos que deben ser desechados se encuentran los sólidos suspendidos, el cromo precipitado, los flóculos, las sales, los desechos patógenos, entre otros.

(i) Sólidos suspendidos

El método más eficiente para la retención de sólidos suspendidos es la colocación de rejillas. Estas retienen la mayor cantidad de sólidos generados en el proceso. Cuanto mayor es el poder de filtración, mejor calidad tendrá el efluente final.

Para esto existen dos métodos, la filtración en medio granular y el microtamizado.

El primer método consiste en la filtración del agua residual para eliminar los flóculos biológicos residuales que vienen en los efluentes de los tratamientos secundarios. También se emplea para la eliminación de precipitados de fosfatos con sales metálicas o con cal. Los filtros, según el sistema de funcionamiento, se pueden clasificar en filtros continuos o discontinuos. Dentro de cada clase, existen diferentes tipos de filtración en función de: la profundidad del lecho filtrante; del tipo de medio filtrante empleado; de si el medio está o no estratificado; del sistema de funcionamiento, flujo ascendente o descendente; y en función del método empleado para la manipulación de sólidos. Para mejorar los rendimientos de los sistemas de filtración de efluentes se emplea la adición de productos químicos. Los productos químicos que se suelen utilizar son diversos polímeros orgánicos, alúmina y cloruro férrico. Estos polímeros se añaden para la formación de partículas de mayor tamaño mediante la formación de puentes. La efectividad de la alúmina está relacionada con las características del agua residual.

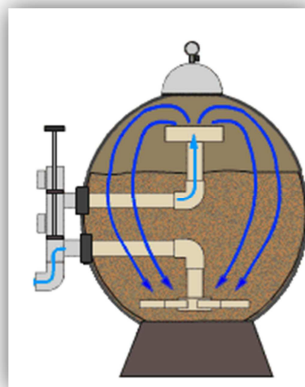


Ilustración 33. Filtro granular

Para el microtamizado, se utiliza un dispositivo de filtración superficial que se emplea para eliminar una fracción de los sólidos suspendidos de los efluentes secundarios. Para este proceso se utilizan filtros de tambor rotatorio de baja velocidad y lavado a contracorriente continuo. Los tejidos filtrantes tienen unas aberturas entre 23 y 35 micras, y se disponen en el perímetro del tambor. El agua residual entra por el extremo abierto del tambor y sale a través del tejido filtrante rotatorio. Los sólidos separados se lavan a contracorriente mediante inyectores de agua a presión, se recogen en una cubeta situada dentro del tambor. Los rendimientos de este tipo de filtración se encuentran entre el 10 y 80% de sólidos eliminados. Pero este procedimiento presenta una serie de problemas como la incompleta eliminación de sólidos y que no se adapta a las posibles fluctuaciones del contenido de sólidos.

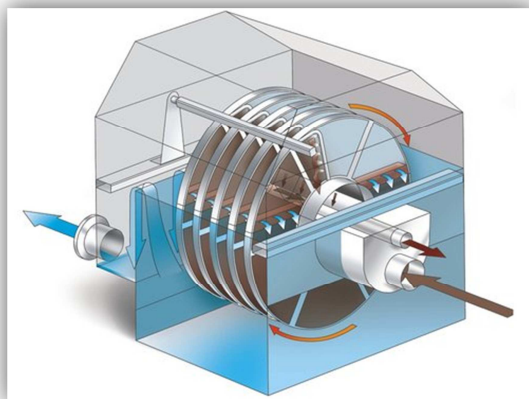


Ilustración 34. Microtamizador

También se deberá retener los flóculos decantados en el sedimentador. Para retirar los mismos se debe pasar por un proceso de coagulación, en donde se desestabiliza a las partículas coloidales gracias a la adición de un coagulante que neutraliza las cargas electrostáticas y haciendo que las partículas tiendan a juntarse entre sí.

(ii) Cromo precipitado

Muy importante además, es la disposición final del cromo precipitado en la planta de recuperación de cromo, ya que queda entre un 20% y un 10%²⁹ que no se puede reutilizar. Cabe la posibilidad de precipitar el cromo como hidróxido, pudiéndolo manejar más fácilmente, ya que podrá filtrarse. Los resultados del estudio de hidrólisis indican que una de las especies más importante es el Cromo III, siendo la forma predominante. Pero también se forma, a mayor pH, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y $\text{Cr}(\text{OH})_4$, aumentando así la solubilidad del cromo.

²⁹ Fuente: Biblioteca Virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental. (www.bvsde.paho.org). USA.

Los sulfuros y los carbonatos del cromo son inestables. Esto indica que los reactivos precipitantes más factibles para la remoción del cromo trivalente son los hidróxidos, pero para la precipitación también pueden ser utilizados otros agentes alcalinos, como por ejemplo los carbonatos. Los hidróxidos que han encontrado mayor aplicación en la práctica son NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De los carbonatos, por su alta solubilidad y fácil manejo, el Na_2CO_3 presenta mayor interés.

Es necesario el 50% en peso de NaOH con respecto al peso del cromo para permitir la precipitación del cromo en forma de hidróxido. En cambio al utilizar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ el porcentaje disminuye a 40%, además de que es mucho más barato en términos económicos. Sin embargo el Na_2CO_3 permite la disolución del carbonato, obteniéndose el ion oxhidrilo que servirá para formar el hidróxido de cromo. Para esto también es necesario el 40% del peso del carbonato, y su precio es moderado.

	Necesidad (kg)	Concentración industrial (%)	Cantidad industrial (kg)	Precio por kg (\$)	Gasto total (\$)
NaOH	0.431	50	0.862	135	116
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.399	91	0.438	12	5
Na_2CO_3	0.571	99	0.577	116	67

Tabla 8. Gasto en aditivos para la precipitación del cromo

Por lo expuesto, se puede decir que el proceso más conveniente es aquel en el que interviene el hidróxido de calcio como reactante para precipitar al cromo en forma de hidróxido., además el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es sólido que se puede agregar directamente al tanque reactor, sin aumentar el volumen de la solución.

Debido a la utilización del hidróxido de calcio, se tendrá como subproducto al sulfato de calcio, ya que éste precipitará conjuntamente con el hidróxido de cromo. El sulfato de calcio se separará de la solución de sulfato de cromo 33% básico por filtración.

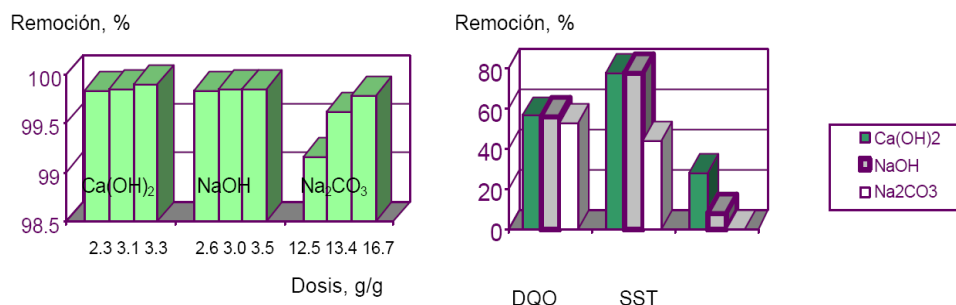


Ilustración 35. Resultados de estudios de remoción de cromo

Para la precipitación del cromo se realiza una remoción mediante un proceso de mezcla rápido, seguido de uno lento de 10 y 30 minutos respectivamente. Luego se debe esperar entre 24 y 50 horas para la sedimentación.

(iii) Sales

Con respecto a las sales que se utilizan para mantener el cuero fresco, como se dijo anteriormente, la idea es reducir su consumo, ya sea mediante la utilización en mayor medida de cueros frescos, manteniéndolos a bajas temperaturas o recuperándolas para su reutilización. Sin embargo, siempre habrá una parte de las sales que no podrán recuperarse, por lo que deberán ser desechadas. Para esto se debe, ya que no es un residuo peligroso, desecharla en contenedores que luego serán recolectados por los servicios de residuos.

(iv) Desechos patógenos

En la industria curtiembreira existen grandes desechos patógenos debido a que la principal materia prima es de origen animal. Estos desechos incluyen los recortes de los cueros que no sirven (por ejemplo las pezuñas) y restos de sangre y otros líquidos de la vaca. Estos desechos deben ser recolectados por servicios especiales de residuos patógenos.

Por otra parte, y como beneficio económico para la industria, algunos de estos desechos patógenos son revendidos como productos secundarios para la elaboración de subproductos. Por ejemplo, la grasa que se obtiene de la etapa de descarnado se puede vender en las industrias de producción de jabones. Otro ejemplo es el tema de la parte interna del cuerno, que se obtiene también del descarte de la piel. Este es uno de las principales materias primas para pequeñas curtiembres que se dedican a la confección de zapatos de gamuza.

(v) Sulfuros

El sulfuro de Hidrógeno puede ser oxidado por varios métodos. Si las concentraciones exceden 6.0 mg/l, la oxidación tal como la desinfección con cloro se recomienda. Si concentraciones no exceden 6.0 mg/l y la pH es sobre 6.8, un filtro tal como el de Manganese Greensand puede ser utilizado. A continuación se explican cada una de estas alternativas.

Adición de la Cloro

La adición de la cloro es un método efectivo y muy utilizado para oxidar el sulfuro de hidrógeno, especialmente si el pH del agua es de 6.0-8.0. El cloro regularmente se administra como hipoclorito de sodio, el cual reacciona con el sulfuro, sulfuro de hidrógeno y bisulfito para formar compuestos que no causan sabor u olores desagradables en el agua.

La cantidad de hipoclorito que se utilizará depende de la concentración de sulfuro de hidrógeno en la fuente de abastecimiento de agua, sin embargo se recomienda una dosis de 2.0 mg/l de cloro por cada 1.0 mg/l sulfuro de hidrógeno. El

cloro se le debe añadir al sistema antes de mezclar en el tanque, y se debe proveer suficiente almacenamiento para permitir que el agua esté en contacto con el cloro por veinte minutos. Después del tiempo requerido de contacto el agua se debe pasar por un filtro de carbón activado para eliminar el sulfuro suspendido ó cloro adicional que permanezca.

Aireación

Otro tratamiento común de agua con sulfuro es la aireación. Este elimina físicamente agitando el agua a través del burbujeo ó caída en cascada y entonces separando el sulfuro de hidrógeno en un recipiente. El sulfuro de hidrógeno que no se desea se elimina como un gas volátil soprándolo dentro de una tubería para desperdicios ó al exterior. Este método es más eficaz cuando las concentraciones son más bajas de 2.0 mg/l. En concentraciones más altas, éste método puede que no elimine todo el olor desagradable al menos que se utilice el aire para oxidar el sulfuro de hidrógeno químicamente el cual entonces se filtra.

En un sistema típico de aireación, el aire de ambiente se introduce al agua utilizando un compresor ó calefactor. Tanques bien diseñados de aireación mantienen aire en la tercera parte o por la mitad del tanque. Cuando los niveles de sulfuro exceden 10 mg/l, tanques de aireación, sistemas de represarizar, sistemas de clorinación puede que se necesitan.

La aireación no es siempre el tratamiento de agua más práctico, especialmente si las concentraciones del sulfuro de hidrógeno exceden 10 mg/l, porque esto requiere condiciones muy ácidas (pH 4.0-5.0), tiempos de contacto extendido y agua para mezclar, y por lo general, requisitos de espacio amplio.

Filtro de Manganeseo Greensand

Otro tratamiento común es el método de Manganeseo Greensand para eliminar sulfuro del agua. Normalmente, se recomienda para agua que contiene menos que 6.0 mg/l de sulfuro de hidrógeno. Un filtro de manganeso greensand tiene una capa especial que oxida el sulfuro de hidrógeno a partículas de sulfuro sólido, que se filtran. Cuando se consuma todo el óxido de manganeso, el Greensand debe regenerarse en intervalos de tiempo periódicamente basados en el uso del agua y la concentración de contaminante. Cuando se usa Greensand para tratar concentraciones de sulfuro de hidrógeno, la regeneración ocurre más frecuentemente.

Carbón Catalizador

El carbón catalizador ofrece otra alternativa para el tratamiento químico. Esencialmente, el carbón catalítico es carbón activado con una superficie de carbón activado modificada. El carbón activado está asociado con la absorción, un proceso físico en cual las moléculas disueltas se adhieren a la superficie del filtro de carbón.

Cuando se usa solo, la filtración por carbón activado elimina cantidades muy pequeñas de sulfuro de hidrógeno, generalmente concentraciones bajo 0.3 mg/l. Sin embargo, el carbón activado tiene una capacidad limitada de absorber sulfuro de hidrógeno. Después que se satura el filtro, el carbón activado debe ser reemplazado. Como resultado, el carbón activado no es eficaz para la eliminación de concentraciones altas ó moderadas de sulfuro de hidrógeno en el agua.

Este método retiene todas las propiedades de adsorción del carbón activado convencional, pero los combina con la habilidad para promover ó catalizar las reacciones químicas. Durante el proceso de tratamiento, el carbón catalizador primero absorbe los sulfuros en la superficie de carbón. Entonces, en la presencia del oxígeno disuelto, este oxida los sulfuros y los convierte en compuestos no inaceptables. En esta capacidad, el carbón catalizador es similar a los sistemas de manganesio greensand y de clorinación que eliminan sulfuros a través de la oxidación. Se diferencia en que mantiene actividad catalizadora continua que puede ser controlada y realizada para tratar agua con sulfuro sin usar sustancias químicas aditivas.

(vi) Otros

Como se comentó anteriormente, los sólidos que pueden ser enviados a desechar por el CEAMSE son los pelos, una vez que son lavados de sulfuro, y los barros espesados. Estos deben ser dispuestos en contenedores, separados, y son retirados de la planta en vehículos.

(c) Efluentes Gaseosos

(i) Compuestos de azufre

Entre los efluentes gaseosos más importantes se encuentra el ácido sulfhídrico, que es tóxico e inflamable y es el causante del mal olor de las industrias del cuero. Es por esto que se deben colocar lavadores de aire especiales en cada lugar en que se generen en el proceso (especialmente en la recuperación del cromo y en el depósito de barros deshidratados). También, para evitar la contaminación por el efecto del sulfuro de hidrógeno es que se utiliza el ecualizador de forma cerrada, para no dejar escapar el gas.

El tratamiento tradicional del sulfuro de hidrógeno ha venido realizándose mediante sistemas físico-químicos, esencialmente torres de absorción a pH básico. Este tipo de tratamiento es muy efectivo, aunque sufre importantes problemas tales como elevados costes de operación y riesgos de accidentes debido a la utilización de productos químicos y la generación de halometanos, conocidos por su poder tóxico. Además del incremento de coste por un mayor uso de productos químicos, la precipitación de CaCO_3 y MgCO_3 también conlleva una acumulación en la superficie

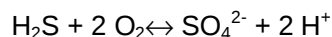
del relleno del reactor. Es habitual la realización de lavados periódicos con ácidos como el HCl para evitar la acumulación de precipitados.

En cualquier caso, las torres de absorción son efectivas para el sulfuro de hidrógeno pero tienen limitaciones si, simultáneamente, se pretende la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV) y compuestos nitrogenados. Así, el NH_3 es difícil de eliminar a pH básico y tiende a formar cloroaminas en presencia de hipoclorito. Desafortunadamente, tanto COV como NH_3 son componentes habituales en efluentes gaseosos junto con H_2S en plantas depuradoras de aguas residuales urbanas lo que limita el tratamiento de olores en este tipo de instalaciones mediante sistemas físico-químicos de tratamiento.

Para ajustar el tenor de los sulfuros generados por las curtiembres existen las alternativas mediante sistemas biológicos, absorción química, adsorción por carbono, y acidificación.

Sistemas biológicos

El tratamiento biológico del sulfuro de hidrógeno se realiza esencialmente en reactores tipo biofiltro percolador y biofiltro, en este mismo orden en número de aplicaciones. El mecanismo de oxidación biológica depende esencialmente de la población microbiana del reactor, así como de la concentración de oxígeno. Cuando la oxidación biológica es completa tiene lugar la siguiente reacción catalizada por microorganismos autótrofos, aunque el proceso de oxidación es complejo y puede tener lugar a través de numerosos intermedios:



La producción de protones implica un continuo descenso del pH en el interior del reactor a medida que el H_2S es degradado, por lo que es necesaria la adición de agua u otro agente basificante para mantener el pH del biofiltro percolador dentro de unos valores adecuados. Los microorganismos encargados de la oxidación de H_2S realizan el proceso a pH bajo, al cual son tolerantes. El pH, así como la concentración de sulfato en el sistema son parámetros críticos durante la operación. De forma general, el pH de operación debe ser mantenido entre 1 y 3 para asegurar una velocidad de degradación óptima, aunque se han descrito biofiltros y biofiltros percoladores en los que la oxidación tiene lugar a pH entre 4 y 8. Igualmente, se ha determinado que concentraciones de sulfato excesivas, superiores a los $25 \text{ g S-SO}_4^{2-} (\text{kg relleno})^{-1}$, son inhibitorias para los microorganismos sulfurooxidantes.

Una de las limitaciones de los sistemas de biofiltros y biofiltros percoladores frente a las torres de absorción químicas, en el caso del sulfuro de hidrógeno, es que los biorreactores requieren habitualmente tiempos de contacto de entre 10 y 60 segundos, mientras que en columnas de absorción química la misma eficacia se consigue con tiempos de retención de entre 2 y 3 segundos. Debido a ello, se requieren biorreactores de mayor volumen que los de las torres de absorción para tratar iguales cantidades de contaminante. En consecuencia, es necesario llevar a cabo estudios de la operación y diseño de los biofiltros percoladores a fin de competir, no sólo económicamente si no en eficacia, con sistemas tradicionales de tratamiento.

Absorción química

En este método se utiliza un reactivo alcalino que reaccione químicamente con los gases ácidos. A continuación se muestra el proceso típico del proceso, incluyendo un absorbedor, un desorbedor, una bomba de recirculación, un calderín y un condensador.

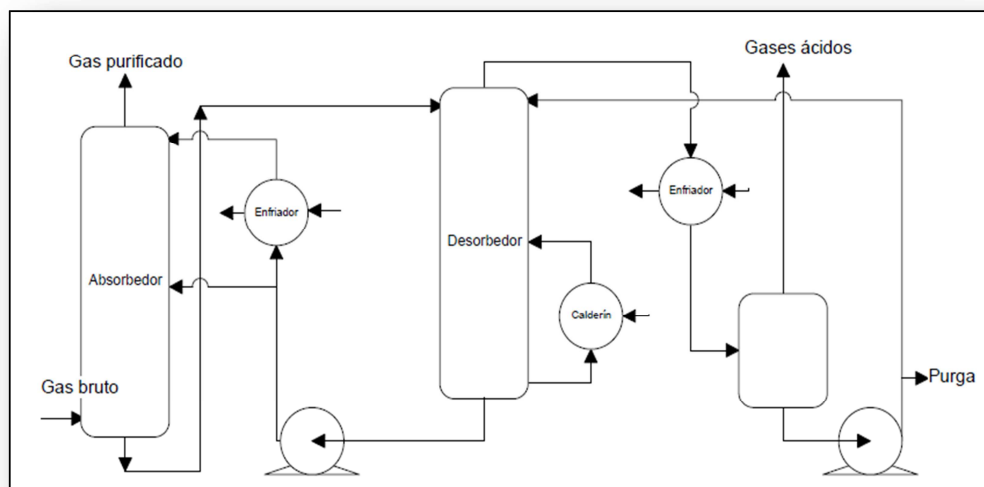


Ilustración 36. Proceso típico de absorción química³⁰

La mayoría de los procesos de absorción están basados en el carbonato de potasio o en una alcianoamina, pudiéndose utilizar también aminas y carbonatos. Los compuestos de aminas son alcális más fuertes que el carbonato de potasio, por lo que se reducen en mayor grado el contenido de los gases ácidos. La capacidad de absorción también es mayor para las alcaloaminas. De todas formas, se suelen usar aditivos para incrementar la capacidad de absorción de las soluciones de carbonato.

Por otro lado, se necesita una mayor cantidad de energía térmica para regenerar las soluciones de aminas debido a la mayor afinidad por los ácidos, además de que estas pueden dar lugar a reacciones indeseadas, formando productos que degradan la solución e incrementan la corrosión.

Adsorción por carbono

El carbón activado es un material de carbón que se prepara para que tenga una elevada superficie interna y así poder adsorber (retener sobre su superficie) una gran cantidad de compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como en disolución.

³⁰Fuente: Meyers, 1984

Son dos las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado: elevada capacidad y baja selectividad de retención. La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, si bien porosidad y distribución de tamaño de poros juegan un papel importante. En general, los microporos (tamaño inferior a 2nm) le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos (tamaño comprendido entre 2-50nm) y macroporos (tamaño >50nm) son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y para favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido³¹.

Por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas apolares y de alto volumen molecular (hidrocarburos, fenoles, colorantes), mientras que sustancias como el nitrógeno, oxígeno y agua prácticamente no se retienen por el carbón a temperatura ambiente. De ahí que más de 190.000 Tm/año (de las 375.000 producidas) se destinen a la eliminación de contaminantes procedentes de sectores muy variados, tanto en fase gas (sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, vapores de gasolinas) como líquida (aguas potables, industriales y residuales, tintorerías).

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no dependen únicamente de la superficie y porosidad.⁷⁶ En particular, las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie (apolar) del carbón. En estos casos, la fijación al carbono de "heteroátomos", principalmente oxígeno e hidrógeno, formando estructuras o grupos funcionales tipo ácido carboxílico, lactonas, carbonilo, etc, eleva la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente, pudiendo imprimir un carácter ácido-base al carbón.

Finalmente, cuando la sustancia a eliminar tiene una polaridad apreciable, bajo volumen molecular y está muy diluida en aire la retención a temperatura ambiente por el carbón sólo es efectiva si se impregna con reactivos específicos o se aprovechan las propiedades catalíticas del carbón. De esta manera, tras la adsorción se producen unas reacciones químicas que transforman los productos tóxicos en inertes que se desorben o quedan retenidos en la porosidad del carbón.

Acidificación

La alternativa consiste en la acidificación de los sulfuros, eliminando el gas sulfhídrico, que se recupera en una solución básica. Como consecuencia de la disminución del pH, se insolubilizan parte de las sustancias orgánicas disueltas, que son separadas por decantación y/o flotación. Esto influye en la eliminación parcial de los compuestos insolubilizados y de distintas cantidades de sulfuros residuales; que permiten determinar la disminución efectiva de la demanda biológica de oxígeno. Esto permite una reducción de costos de equipamiento y operación, ya que al tratar directamente el vuelco del pelado, los caudales a manipular son mínimos, y

³¹Fuente: Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli, F. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York (1998)

concentraciones máximas. Además se logra recuperar parte de la materia prima (una solución de sulfuros de igual calidad que la utilizada en el baño de pelambre), lo que posibilita su reutilización sin modificar el proceso productivo. También se logra una separación de un importante porcentaje de sustancias orgánicas disueltas antes de que tomen contacto con otros contaminantes presentes en el efluente total (especialmente Cromo III), lo que posibilitaría su utilización como fuente proteica y/o fertilizante³². Debido a esta separación temprana de los sulfuros se facilitan los tratamientos posteriores (como por ejemplo la eliminación de olores, corrosión, inhibición biológica, etc.).

(ii) Compuestos de Amoníaco

Además, la presencia de nitrógeno amoniacal, generado por el sulfato de amonio, dificulta la cloración, altera el cobre de los conductos por formación de complejos solubles y produce la coloración del agua por la presencia de estos complejos. Para eliminarlo existe la alternativa de eliminarlo mediante un tratamiento de aireación controlada aumentando la capacidad oxidante del medio para inhibir la descomposición de la urea que genera el amonio. Para esto se necesita una arqueta de registro instalada inmediatamente aguas arriba del colector general. Con este método se debería instalar un compresor de aire y las tuberías correspondientes para la conducción hasta el seno de las aguas residuales.

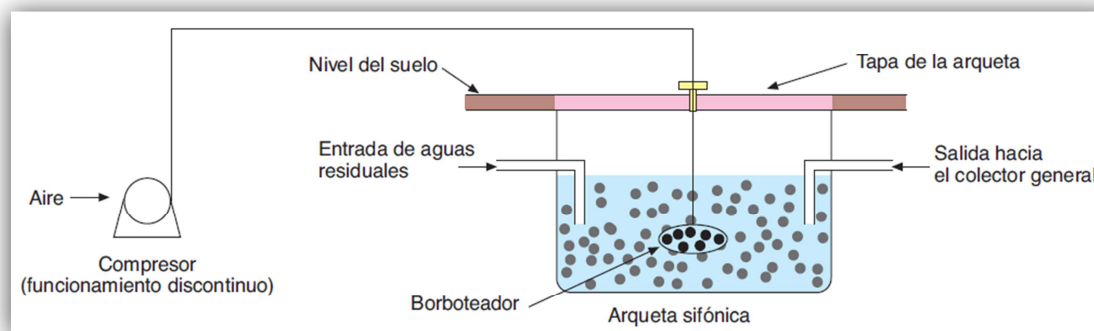


Ilustración 37. Tratamiento de aireación de nitrógeno amoniacal

Se debe tener en cuenta que el borboteo continuo sería excesivo, evitando de esta manera provocar sobrepresiones en el interior, por lo que se necesitaría un dispositivo que haga que sea intermitente.

Otro método de eliminación es mediante la absorción a partir de una mezcla amoníaco con aire por medio de agua líquida. Posteriormente se recupera el amoníaco del líquido por destilación u otra técnica pudiendo ser reutilizado. Con este método se pueden recuperar productos de la corriente gaseosa con fines de

³² Fuente: CITEC, 1983, 1984 (Manufacturing&TechnologySolutions)

producción; tanto disoluciones ácidas o básicas en agua como gases ácidos como H_2S y CO_2 con disoluciones de aminas. Además se logra controlar la emisión de contaminantes a la atmósfera, reteniendo las sustancias contaminantes.



Ilustración 38. Método por absorción

La disolución entra por un costado y sale por abajo, mientras que el gas entra por abajo y sale por arriba. El tanque en su interior está compuesto por un relleno que debe ser químicamente inerte frente a los fluidos de la torre, resistente mecánicamente sin tener un peso excesivo, tener un paso adecuado tal que permita el correcto pasaje de líquido sin caídas de presión, proporcionar un buen contacto entre el gas y el líquido, siempre a un costo razonable. Estos pueden ser de arcilla, porcelana, plástico, acero o aluminio (más baratos, inertes y ligeros) o por unidades de relleno huecas, que garantizan la porosidad del lecho y el paso de fluidos.

Sin embargo, también existen columnas de platos en vez de relleno, que son favorables si existe carga variable de líquido y vapor, presiones superiores a la atmosférica, bajas velocidades de líquido, elevados tiempos de residencia del líquido, posible ensuciamiento (ya que los platos son más fácilmente lavables) y esfuerzos térmicos o mecánicos (que pueden provocar la rotura si es de tipo de relleno).

Elección de Alternativas

Para la elección del conjunto de alternativas óptimas para una efectiva reconversión industrial, se propuso un método de selección cuantitativo, más allá de que la reducción de contaminantes no se haya evaluado en la práctica. Luego se volcaron los métodos listados anteriormente y se escogieron las mejores alternativas.

1. Método de Selección

En la práctica profesional es frecuente el empleo de algoritmos matemáticos para validar el proceso de evaluación y selección de alternativas. Sin embargo, es importante resaltar que también existen procedimientos heurísticos con un sólido soporte técnico y que no son producto de la práctica en la evaluación y selección de las mismas.

Para seleccionar entre las mejoras propuestas, aquellas más relevantes para formar parte del plan de reconversión industrial, se tendrá en cuenta el peso de distintos factores relacionados con el costo, el impacto ambiental y la dificultad de la implementación. Los mismos se clasifican en factores determinantes y factores deseables:

Los factores determinantes, según el área de mejora definido son:

- A) Reducción de los niveles de contaminación.
- B) Calidad del producto final constante.
- C) Reducción de costos.

Mientras tanto, los factores deseables son:

- a) Reducción de insumos empleados.
- b) Medida de la reducción de los niveles de contaminación (efecto).
- c) Facilidad de implementación.
- d) Tiempo necesario para la implementación.
- e) Impacto social.
- f) Capacitación necesaria para implementar el cambio.
- g) Necesidad de control posterior.

El método a utilizar propone graficar en forma matricial las mejoras en función de los factores mencionados para facilitar la selección o descarte de las mismas. Tiene en cuenta los factores determinantes y los deseables por separado. Aquellas alternativas que no cumplan con los determinantes, serán descartadas inmediatamente. Entre las aceptadas, se le asignará un valor a cada una de ellas, representando la de mayor valor como la alternativa a elegir. Asimismo, se ponderarán los factores deseables dependiendo del efecto a producir en el proceso productivo, incluyendo en el tratamiento de efluentes.

La construcción de esta matriz está estrechamente vinculada con la medida de desempeño de cada alternativa. De todas formas, el análisis a continuación será cualitativo, y no con datos medidos (por ejemplo sobre los nuevos niveles de contaminación).

A partir de estas matrices se podrá graficar a las alternativas en un gráfico de reducción de contaminantes versus viabilidad. El primero se destaca debido a que para alcanzar los estándares europeos, es necesario reducir principalmente estos mismos.

2. Alternativas propuestas

Teniendo en cuenta todos los factores mencionados en el plan de reconversión técnico, económico y financiero, se volcaron los resultados en la matriz de decisión establecida.

Los factores de ponderación de los factores deseables son los siguientes, con los respectivos factores de ponderación estimados, teniendo en cuenta la problemática particular del tratamiento de desechos para alcanzar los estándares europeos:

- a) Reducción de insumos empleados (0,2)
- b) Medida de la reducción de los niveles de contaminación (0,2)
- c) Facilidad de implementación (0,2)
- d) Tiempo necesario para la implementación (0,1)
- e) Impacto social (0,1)
- f) Capacitación necesaria para la implementación del cambio (0,1)
- g) Necesidad de control posterior (0,1)

Para la sustitución de productos químicos no se consideró el factor e) impacto social y se aumentó en 0.1 el factor b) medida de la reducción de los niveles de concentración.

Para el caso de las alternativas del proceso productivo no se tuvo en cuenta la capacitación necesaria para la implementación del cambio ni la necesidad de control posterior ya que las propuestas no involucran mayor interacción por parte del operario en la línea productiva. Los cambios requieren instalar más máquinas que sean capaces de dosificar mejor los componentes, reciclen los baños, etc. y esto se logra sin mayor supervisión del personal. Por lo tanto se aumenta la ponderación del factor b a 0,4.

En el caso del tratamiento de desechos no se tiene en cuenta el impacto social, aumentando el factor de ponderación al factor b (medida de reducción de los niveles de contaminación) a 0,3.

(a) Insumos consumidos

Químico	Sustitución	Factores Determinantes			Factores deseables						
		Reducción de contaminación	Calidad del PT	Reducción de costos	a)	b)	c)	d)	f)	g)	Total
Cloruro de Sodio	Cloruro de Potasio	Bajo	Igual	Bajo	5	8	8	10	10	10	8
Sulfuros	Enzimas	Alto	Disminuye	Bajo	8	9	7	8	4	4	7.3
Sales de amonio	Ácidos orgánicos	Bajo	Mejora	Bajo	6	6	7	9	7	4	6.4
Wet-blue	Wet -white	Alto	Disminuye	Bajo	10	10	7	8	4	5	8.1

Tabla 9. Matriz de alternativas de insumos

(i) Sustitución de cloruro de sodio por cloruro de potasio

El cloruro de potasio no presenta las mismas dificultades ambientales. El sodio desplaza a los metales mientras que el potasio es un mineral necesario para las plantas y su aplicación podría mejorar el suelo en lugar de dañarla.

- **Efectos cruzados:** el uso de bactericida es necesario e el cloruro de potasio tiene menor solubilidad que el cloruro de sodio.
- **Economía:** el costo es de alrededor de cuatro veces mayor que el cloruro de sodio.

(ii) Sustitución de Sulfuros por enzimas

- **Principales niveles de emisión alcanzada:** DQO y el sulfuro se reduce en un 40 - 70% cada uno.
- **Efectos cruzados:** Cuando las enzimas se utilizan, el consumo de agua aumenta debido a un paso adicional de enjuague que se requiere para bloquear la actividad enzimática. La fracción generada por los residuos

sólidos es difícil de eliminar. Los sulfuros tienen la ventaja de no sólo atacar el cabello, sino también mejoran la apertura de la fibra para un mejor proceso de curtido, las enzimas no tienen esta cualidad.

- **Economía:** En Alemania 1 kg enzimas cuesta alrededor de EUR 1 a 1,5, los sulfuros tienen un costo aproximado de entre 0,15 euros - 0,20.

(iii) Sustitución de amonio

La ventaja de sustituir las sales de amonio es reducir los niveles de amoniaco en el agua residual debido a su toxicidad. Al mismo tiempo, se observan efectos positivos sobre la calidad de las pieles.

- **Principales objetivo alcanzado:** Reducción de nitrógeno en los efluentes.
- **Efectos cruzados:** Estos compuestos aumentan la carga de DQO.
- **Economía:** Las sales de amonio inorgánicas son baratas y efectivas, los agentes orgánicos son más caros aproximadamente 5 veces el valor.

(iv) Wet-white

- **Principales objetivo alcanzado:** Sustitución de metales para el curtido y la reducción del consumo de insumos. Posibilidad de eliminar los recortes y virutas fácilmente y sin riesgo ecológico.
- **Efectos cruzados:** al tener una carga fuertemente aniónica, se deberá emplear otra familia de colorantes, y ajustar adecuadamente los pH para todas las operaciones posteriores al curtido (recurtición, tintura y engrase).
- **Economía:** disminuye la calidad del producto terminado a tener peores propiedades físicas.

(b) Proceso de Producción

Etapa	Alternativa	FACTORES DETERMINANTES			FACTORES DESEABLES					
		Reducción de contaminación	Calidad del PT	Reducción de costos	a)	b)	c)	d)	e)	TOTAL
Salado	Recuperación y reducción del consumo de sal previo al remojo.	MEDIO	IGUAL	MEDIO	3	3	10	10	1	4,9
Remojo	Reciclaje de los baños residuales de remojo.	MEDIO	IGUAL	MEDIO	5	5	7	5	3	5,2
Descarnado	Predescarnado	ALTO	MEJOR	ALTO	10	9	7	3	8	8,1
Pelambre	Control de las variables del pelambre	ALTO	MEJOR	BAJO	7	8	6	6	4	6,8
	Reciclaje de los baños residuales del pelambre y de sus lavados	ALTO	IGUAL	ALTO	7	7	7	5	3	6,4
	Pelambre sin destrucción del pelo y reducción del consumo de sulfuro	ALTO	MEJOR ³³	BAJO	5	5	6	7	5	5,4
	Control de calidad de la cal en el pelambre	ALTO	IGUAL	MEDIO	5	6	5	5	3	5,2
Desencalado y purga	Desencalado con dióxido de carbono (CO ₂)	MEDIO	IGUAL	BAJO	3	3	5	5	2	3,5
Piquelado y curtido	Optimización de los parámetros del curtido al cromo	ALTO	IGUAL	ALTO	6	10	3	3	10	7,1
	Reciclaje de los baños residuales del curtido al cromo	ALTO	MEJOR	BAJO	6	7	6	6	6	6,4

Tabla 10. Matriz de alternativas de producción

³³ En Este caso la mejora en la calidad del producto terminado es notablemente mayor que en las demás alternativas

En base a los resultados expuestos, se eligen como mejores alternativas:

(i) Predescarnado

Esta alternativa es la mejor propuesta para la reconversión del proceso, ya que no sólo permite obtener un mejor producto final, pero también tiene un impacto en la eficiencia de todo el proceso subsiguiente. Como se obtiene un subproducto de mejor calidad, se requieren menos insumos para su elaboración y por ende caen los niveles de contaminación en gran medida.

Debido a la naturaleza de esta alternativa, mejorar la eficiencia de la planta, su implementación recibirá un gran impacto social positivo. Otro aspecto positivo de la alternativa es que se puede llevar a cabo por medio de una máquina, por lo que no presenta mayores dificultades a ser agregada a la línea de trabajo.

(ii) Reciclaje de los baños residuales del curtido al cromo

Esta alternativa elimina al cromo como residuo de la planta, que como se mencionó anteriormente en este estudio es el contaminante más peligroso que utilizan las curtiembres. Por este motivo esta alternativa tiene un gran impacto en los niveles de contaminación y además permite un importante ahorro de este insumo.

El cromo es el insumo de la industria del curtido que más polémica despierta en la sociedad, por lo tanto esta medida asegurará una mayor aceptación del público hacia la industria.

No se eligió como la mejor alternativa porque requiere la instalación de un laboratorio adicional y la contratación de personal capacitado para controlar el funcionamiento del reciclaje. Debido a la dificultad de implementación es que esta alternativa cae al segundo puesto.

(iii) Control de las variables del pelambre

Como la etapa de pelambre es la que más insumos químicos requiere y por ende el que más residuos líquidos genera, un control preciso de su funcionamiento permite dosificar correctamente los insumos y calibrar el resto de las variables para lograr que la etapa sea más eficiente.

Llevar a cabo esta operación logra una reducción en el uso de insumos y disminuye la concentración de contaminantes presentes en sus efluentes. Debido a que demanda un control permanente y que no genera un impacto social importante es que esta alternativa no recibió mayor puntaje.

(iv) Optimización de los parámetros del curtido al cromo

Esta alternativa tiene los mismos efectos que la mencionada anteriormente pero con la desventaja que si se implementa el reciclaje del baño del curtido al cromo, muchos de sus ventajas pasarían desapercibidos, y por lo tanto su valor como alternativa se ve disminuido.

(v) Reciclaje de los baños residuales del pelambre y de sus lavados

Como se mencionó anteriormente la etapa del pelambre requiere muchos insumos químicos, por lo tanto el reciclaje de sus baños alivia la demanda de los mismos e impacta en el nivel de contaminación de sus efluentes. Debido a que es una alternativa que se puede implementar fácilmente, se vuelve una buena opción a considerar.

(c) Tratamiento de efluentes

Efluente	Alternativa	Descripción	FACTORES DETERMINANTES		FACTORES DESEABLES						
			Reducción de contaminación	Reducción de costos	a)	b)	c)	d)	e)	f)	TOTAL
Compuestos de azufre	Sistemas biológicos	Oxidación biológica con biofiltros percoladores	MEDIO	REGULAR	3	6	10	8	5	5	6,2
	Absorción química	Reactivo alcalino que reacciona con el gas ácido	MEDIO	MEDIO	3	6	6	5	5	5	5,1
	Adsorción por carbono	Alta capacidad de retención y baja selectividad adsorbidas en su superficie interna	ALTO	REGULAR	2	8	3	5	3	4	4,6
	Acidificación	Eliminación del ácido sulfhídrico, recuperándose en una solución básica	ALTO	MEDIO	7	7	6	4	5	5	6,1
Cromo Disuelto	reducción y precipitación	Remover las grasas sobrenadantes y filtrar los baños antes de procesarlos	REGULAR	REGULAR	0	2	10	8	8	2	4,4
	Adsorción	Carbón activado granular o en polvo	ALTO	REGULAR	2	8	3	5	3	4	4,6
	Intercambio iónico	Utilización de resinas especiales intercambiando los contaminantes cargados eléctricamente por iones inocuos, depositándose en la superficie de la resina	MEDIO	REGULAR	0	5	10	10	3	3	5,1
	Arcilla anicónica	Mezcla, filtrado y secado se la arcilla con pocas cantidades de efluente	MEDIO	REGULAR	10	7	0	0	4	4	4,9
Cromo precipitado	Tratamiento con NaOH	Precipitación por hidróxidos	ALTO	REGULAR	6	9	5	5	5	5	6,4
	Tratamiento con Ca(OH) ₂	Precipitación por hidróxidos	ALTO	ALTO	8	9	10	5	5	5	7,8
	Tratamiento con Na ₂ CO ₃	Precipitación con agentes alcalinos	ALTO	MEDIO	4	8	5	5	10	5	6,2

sólidos suspendidos	Método granular	Filtración del agua residual para la eliminación de flocos	ALTO	MEDIO	0	8	8	8	5	5	5,8
	Método de microtamizado	Filtración superficial con tambores rotatorios para sólidos más pequeños	MEDIO	REGULAR	0	4	4	4	5	5	3,4
Sulfuros	Adición de cloro	Hipoclorito de sodio que reacciona con el sulfuro no produciendo contaminación en el efluente	ALTO	MEDIO	8	10	9	8	8	5	8,5
	Aireación	Agitar el agua mediante burbujeo o cascada, separando el sulfuro de hidrógeno como un gas	MEDIO	MEDIO	10	6	8	5	2	5	6,6
	Filtro de Magnesio Greensand	Filtro de magnesio que oxida el sulfuro solidificando. Requiere filtración posterior	REGULAR	MEDIO	3	6	8	5	4	5	5,4
	Carbón Catalizador	absorción mediante carbón activado que luego será filtrado	MEDIO	REGULAR	6	6	8	6	5	5	6,2
Compuestos de amoníaco	Aireación	Aireación controlada aumentando la capacidad oxidante del medio	ALTO	MEDIO	5	8	3	5	5	5	5,5
	Absorción	Mezcla con aire y agua a través de un relleno inerte y estable	ALTO	ALTO	5	8	6	4	5	5	6

Tabla 11. Matriz de alternativas de tratamientos de efluentes

En base a los resultados expuestos, se eligen como mejores alternativas:

(i) *Compuestos de azufre*

Debido a la capacidad de reducir los niveles de contaminación del efluente con azufre y su sencilla y rápida implementación en la industria, el método óptimo para el tratamiento de este compuesto son los sistemas biológicos.

(ii) *Cromo disuelto*

Para el cromo disuelto se prefiere el intercambio iónico debido a la relación costo-beneficio que se genera, aunque en realidad el método de absorción sea el óptimo para la reducción de la contaminación.

(iii) *Cromo Precipitado*

Sin embargo, para el cromo precipitado, el mejor tratamiento es aquel que se hace con hidróxido de calcio, permitiendo ser precipitado como hidróxido de cromo con una alta eficiencia y relación costo-beneficio frente a las demás alternativas.

(iv) *Sólidos Suspendidos*

Para los sólidos suspendidos se prefiere el tamizado granular, para evitar la conducción de grandes sólidos contaminantes y los flóculos. Esto se debe a que para una mejor filtración se pueden colocar posteriormente los microtamizadores, ya que de colocar únicamente estos se taparían fácilmente, no pudiendo cumplir con la retención propuesta.

(v) *Sulfuros*

Como ya se realiza en la mayoría de las curtiembres, la adición de cloro es el método más eficaz para reducir el nivel de contaminación de los desechos con sulfuros, entre otros. Esto se debe al alto poder de reacción del cloro, a su amplia utilización, produciendo bajos costos.

(vi) *Compuestos de amoníaco*

Finalmente, para los compuestos de amoníaco, se prefiere el tratamiento de absorción frente a otros métodos debido principalmente por el costo de implementación, menor comparado al de otros métodos.

Conclusión

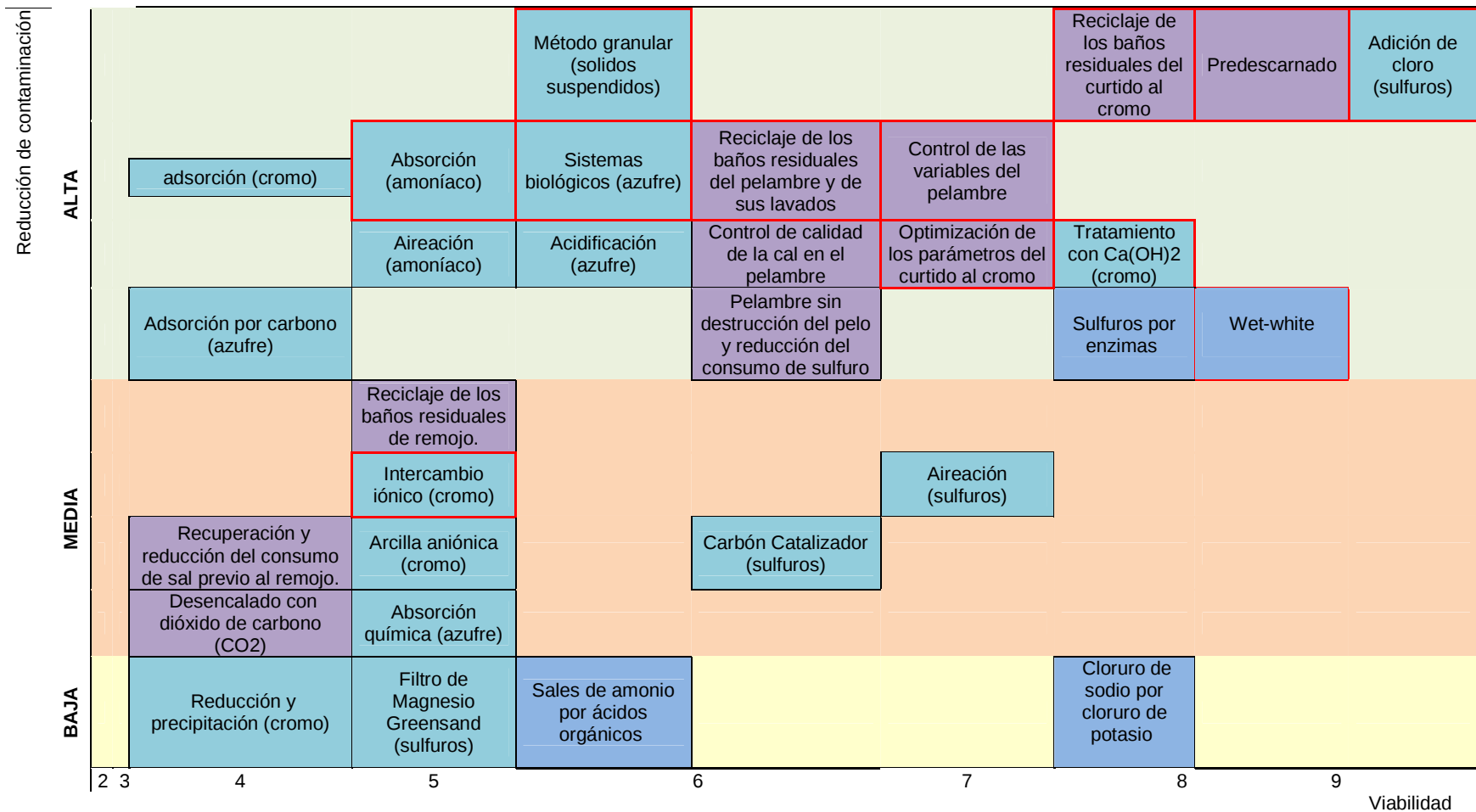


Ilustración 39. Gráfico de reducción de contaminación vs. Viabilidad con respecto a todas las alternativas

Las alternativas pertenecen a:

Sustitución de Químicos
Proceso de Producción
Tratamiento de desechos

Como se puede observar en la ilustración, las alternativas óptimas para una reconversión industrial eficaz son aquellas que tienen una alta viabilidad y una alta reducción de la contaminación³⁴. La viabilidad tiene en cuenta los factores deseables que se establecieron en el método de selección, como por ejemplo la reducción de los insumos empleados, la facilidad de implementación, la capacitación necesaria para la misma, la necesidad de controles posteriores, y el tiempo necesario. Si bien la reducción de la contaminación no se pudo determinar prácticamente, estas fueron estimadas por investigaciones propias y datos de expertos en el área de medio ambiente y de las propias curtiembres.

Para la sustitución de insumos químicos se recomienda implementar la sustitución del curtido al cromo por el wet-white, siempre y cuando el tipo de producto terminado lo permita.

En cuanto al proceso de producción las implementaciones que logran la mayor reducción en los niveles de contaminación son el Predescarnado, el sistema de reciclaje de los baños de curtido al cromo, el control de las variables del pelambre, la optimización de los parámetros del curtido al cromo y el reciclaje de los baños residuales del pelambre y de sus lavados.

Las mejores alternativas para reducir los niveles de contaminación y así poder alcanzar los estándares europeos son la oxidación biológica con biofiltros percoladores para los compuestos de azufre, el intercambio iónico para el cromo disuelto, el tratamiento con Ca(OH)_2 para el cromo precipitado, utilización de filtros con método granular para los sólidos suspendidos, adición de cloro para el tratamiento de sulfuros y el método de torres de absorción para el tratamiento de los compuestos de amoníaco.

Como futuras líneas de investigación, se propone aplicar los métodos y alternativas propuestas y verificar su eficacia y eficiencia en la industria curtiembre. Además se deberán actualizar las alternativas debido a la gran ola de investigación en esta área de gran importancia social y ambiental hoy en día. Se deberían estudiar estas nuevas alternativas y evaluar y adecuar su aplicación en este tipo de empresas.

³⁴ Las alternativas escogidas como óptimas con aquellas que se encuentran encuadradas en rojo.

Bibliografía

- Comisión de Medio Ambiente de Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Técnicos de Cuero.
- Winkler M., Tratamiento biológico de Aguas de Desecho, Editorial Limusa, Méjico
- Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli, F. *Active Carbon* . Marcel Dekker, New York (1998)
- Ley 19.587. Ley de Seguridad e Higiene en el Trabajo
- Ley 13.577/49. Ley Orgánica de Obras Sanitarias de la Nación
- Ley 20.026
- Ley 24051 Residuos Peligrosos, Dec. Reglamentario 831/1993
- Decreto 181/92.
- Resolución 242/93:Límites de permitidos de concentraciones en Argentina
- Resolución 224/94
- Ley 25.612. Gestión Integral de Residuos. www.medioambiente.gov.ar/mlegal
- Portal de Información Legislativa: www.infoleg.gov.ar
- Oficina Europea de Prevención y Control de la Contaminación (IPPC) eippcb.jrc.es/about/
- Agencia Europea de Medio Ambiente: ec.europa.eu/environment/index_en.htm
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España: www.magrama.gob.es
- Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (<http://prtr.ec.europa.eu/>)
- Norma ISO 14000 : Instrumento de gestión ambiental para el siglo XXI : aplicación práctica en una empresa de curtiembre www.cueronet.com/tecnic/normasiso14000_cap4.htm
- Biblioteca virtual de Desarrollo Sostenible y Salud Ambiental. www.bvsde.paho.org
- Revista Virtual Pro N°62, marzo 2007, Colombia

- Guía Técnica de Producción más Limpia para Curtiembres elaborada por la Comisión Nacional de Industrial de Bolivia.
- Alianza por el agua (www.alianzaporelagua.org)
- El agua potable (www.elaguapotable.com)
- United States Environmental Protection Agency (www.epa.gov)
- www.quimicaeg.com.ar
- www.drinking-water.org
- Cristian Mauricio Covarrubias Gallardo, Remoción de cromo y materia orgánica disuelta e intercambio iónico en zeolita y carbón activado, Universidad de Concepción. Facultad de Ciencias Químicas, 2005.
- Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (www.iflysib.unlp.edu.ar)
- Cyrill Gomella, Tratamiento de aguas para Abastecimiento Público, Reverte, Barcelona, 1977.
- Excel Water Technologies (www.excelwater.com)

1. Empresas, entidades o agentes involucrados:

- Greenpeace Argentina
- Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo (ACUMAR)
- Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable
- Dirección de Producción Limpia y Sustentable

ANEXO

1. Artículo periodístico sobre necesidad de reconversión industrial

15/03/2012 – Diario Clarín - Ciudades

Greenpeace esgrachó a una curtiembre a la que acusa de contaminar el Riachuelo

Activistas exigieron a la empresa La Hispano, en Mataderos, que “adopte un proceso de reconversión industrial y deje de arrojar desechos tóxicos”.



ESCRACHE. Greenpeace acusó a una curtiembre de contaminar el Riachuelo.

Un grupo de activistas de la organización ambientalista Greenpeace esgrachó a la curtiembre La Hispano, en el barrio porteño de Mataderos, a la que **acusó de contaminar la cuenca Matanza-Riachuelo**.

Unos 15 integrantes de la ONG se manifestaron –todos vestidos de amarillo– en el frente del edificio de la empresa y **desplegaron una bandera a unos 10 metros de altura**, con la leyenda “Curtiembre La Hispano contamina el Riachuelo”.

Según un comunicado que Greenpeace envió a los medios, se detectó **“presencia de sustancias químicas peligrosas, persistentes y bioacumulativas** como los ftalatos y nonilfenoles, entre otras, consideradas

como prioritarias para ser eliminadas de los vertidos al agua para el año 2020 de acuerdo a convenios europeos por sus impactos en el ambiente y la salud de la población”.

“También se detectaron **altos niveles de metales pesados como el cromo**, utilizado en el proceso de curtido de cueros, mercurio y plomo. Los análisis se realizaron en la Universidad de Exeter en el Reino Unido”, informa el comunicado.

“Frente a estas nuevas evidencias de compuestos contaminantes hallados en efluentes de La Hispano, es imprescindible que la empresa **adopte un proceso de reconversión industrial** y deje de arrojar desechos tóxicos”, declaró Lorena Pujó, Coordinadora de la Campaña Riachuelo de Greenpeace en el texto.

“Como empresa líder del sector debe asumir la responsabilidad en todo el proceso de producción, no solamente en el producto final, más allá de la normativa vigente”, exigió Pujó.

Según la organización, muchas de las curtiembres que vierten desechos en la cuenca exportan a mercados internacionales que cumplen con altos estándares en sus productos, pero que no adoptan medidas eficaces para terminar con el problema de la contaminación del agua por vertidos de sustancias peligrosas.

2. Informe de Greenpeace – Cueros Tóxicos

(a) Concentración de Metales y Metaloides en muestras de agua(En mg/L)

Parámetro	Empresa										Conducto		Normativa	
	A		B		C		D		E		Pluvial Millán		ACUMAR	
	Filtrada	Total	Filtrada	Total	Filtrada	Total	Filtrada	Total	Filtrada	Total	Filtrada	Total	Pluvial	Cloacal
Antimonio	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05		
Arsénico	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,5	<0,5
Bario	0,024	0,027	0,03	0,035	0,039	0,058	0,044	0,054	0,031	0,031	0,038	0,08	<2	<2
Cadmio	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,1	<0,1
Cromo Total	0,579	0,817	2,33	14,2	3,43	9,32	0,1	0,208	0,047	1,45	0,136	2,38	<2	<2
Cromo VI	<0,05	NE	<0,05	NE	<0,05	NE	<0,05	NE	<0,05	NE	<0,05	NE	<0,2	<0,2
Cobalto	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,026	0,046	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<2	<2
Cobre	0,062	0,078	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,024	<1	<2
Hierro	0,19	0,263	0,323	2,7	0,413	2,01	0,063	0,111	0,056	0,516	3,86	25,3	<2	<1
Manganeso	0,125	0,123	0,191	0,192	0,115	0,141	0,013	0,015	0,013	0,124	0,338	0,392	<0,5	<1
Mercurio	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,005	<0,005	<0,005
Níquel	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,098	<2	<2
Plomo	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,1	<0,1
Selenio	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1	<0,1
Vanadio	0,024	0,025	<0,02	<0,02	0,04	0,06	0,036	0,037	<0,02	<0,02	<0,02	0,073	-	-
Zinc	0,065	0,091	<0,01	0,065	0,179	0,233	0,011	0,011	0,052	0,179	0,306	2,48	<2	<0,1

Tabla 12. Concentración de Metales y Metaloides en agua

NE corresponde a No Evaluado

(b) Concentración de Metales y Metaloides en muestras de sedimentos

(En mg/kg)

Parámetro	Empresa			
	A	B	C	D
Antimonio	<20	<20	<20	NE
Arsénico	46	73	71	NE
Bario	95	252	85	NE
Cadmio	<1	<1	<1	<0,2
Cromo Total	35800	88500	82900	693
Cromo VI	NE	NE	NE	<0,2
Cobalto	24	33	24	NE
Cobre	105	78	42	NE
Manganeso	103	204	58	NE
Mercurio	4,5	<0,2	0,7	0,08
Níquel	31	56	27	NE
Plomo	102	236	33	3,67
Selenio	<30	<30	<30	NE
Sulfuros	-	-	-	89,7
Vanadio	104	127	89	NE
Zinc	668	515	1000	NE

Tabla 13. Concentración de Metales y Metaloides en sedimentos

NE corresponde a No Evaluado

(c) Evolución de la concentración de metales y metaloides en el conducto pluvial Millán (En mg/L)

Parámetro	Conducto Pluvial Millán		
	2009	2011	
		Filtrada	Total
pH	6	-	-
Antimonio	<0,02	<0,05	<0,05
Arsénico	<0,05	<0,05	<0,05
Bario	0,069	0,038	0,08
Cadmio	<0,05	<0,05	<0,005
Cromo Total	0,26	0,136	2,38
Cromo VI	<0,05	<0,05	NE
Cobalto	<0,02	<0,02	<0,02
Cobre	<0,02	<0,02	0,024
Hierro	0,663	3,86	25,3
Manganeso	0,148	0,338	0,392
Mercurio	<0,002	<0,002	<0,005
Níquel	<0,02	<0,02	0,098
Plomo	<0,05	<0,05	<0,05
Selenio	<0,1	<0,2	<0,2
Talio	<0,02	NE	NE
Estaño	<0,05	NE	NE
Vanadio	0,039	<0,02	0,073
Zinc	0,034	0,306	2,48

Tabla 14. Concentración de Metales y Metaloides en muestras de agua

NE corresponde a No Evaluado

3. Método de redisolución del cromo³⁵

Una vez precipitado el cromo, como hidróxido de cromo, es necesario redisolverlo para introducirlo nuevamente al proceso de curtido. Para este objeto, se debe seguir el siguiente procedimiento:

- a. Disolver el precipitado filtrado ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) con ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Según cálculos estequiométricos, se requiere 1.93 kg de ácido sulfúrico por kg de la cantidad equivalente de óxido de cromo contenido en el precipitado. La adición del ácido debe hacerse con agitación permanente hasta alcanzar un pH de 2.5. La redisolución depende fundamentalmente de la antigüedad y pureza del residuo filtrado. Es recomendable redisolver el residuo lo más pronto posible, ya que éste se vuelve cada vez menos soluble conforme pasa el tiempo. Si el precipitado es muy antiguo, es posible que se requiera calentar hasta alcanzar la temperatura de la mezcla cerca al punto de ebullición. La reacción que se verifica en esta operación es:



- b. La solución de sulfato de cromo obtenida puede ser reciclada en el proceso del curtido, reemplazando hasta un 30% de las sales de cromo frescas /12/. Según el informe de la Comisión Europea /6/, las experiencias muestran que, en costra o descarne, se puede usar hasta el 100% de la solución de sulfato de cromo.

La presencia de una concentración moderada de compuestos orgánicos contenidos en los baños del curtido (grasas, enmascarantes, auxiliares de alta fijación, taninos, biocidas y otros), no afecta adversamente a la precipitación de cromo y su redisolución. Sin embargo, estos compuestos presentes en baños de cromo recuperados, pueden causar algunos problemas en la producción de cueros de alta calidad al introducir defectos en la coloración del cuero.

Los baños de curtido recuperados deben tener una concentración de grasas menor a 45 mg/L, para evitar tintes indeseables en el cuero. Los polímeros floculantes no interfieren en la reutilización del cromo. Otros contaminantes presentes se descomponen por la acción del ácido sulfúrico caliente durante la etapa de solubilización.

Según la Comisión Europea, desde el punto de vista químico, la recuperación del cromo es un proceso simple con excelentes resultados ambientales, pero es necesario un cuidadoso control analítico y requiere equipos especiales, tales como:

- Un tanque para coleccionar baños de cromo residuales.
- Material para analizar el contenido de cromo, acidez y alcalinidad.
- Un tanque con agitador y controlador de pH para adicionar la cantidad correcta de base para la precipitación.
- Un tanque de sedimentación para el hidróxido de cromo.
- Un filtro prensa para separar el lodo de hidróxido de cromo.

Si va a recuperarse el cromo para su reutilización, se necesita además:

- Un tanque con agitador y equipo de calentamiento para la redisolución del hidróxido de cromo con ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.

³⁵Fuente: Guía Técnica de Producción Más Limpia para Curtiembres

www.cpts.org/prodlimp/guias/Cueros/capitulo6.pdf