

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO**

**Diseño preliminar de un sistema de tratamiento de aguas residuales a  
escala industrial para los efluentes del procesamiento de pieles**

**Darlyn Alejandra Valdés Uribe**

Tesis de grado presentada como requisito para la obtención del título de Ingeniería  
Ambiental

Quito, diciembre de 2012

**Universidad San Francisco de Quito**

**Colegio de Ciencias e Ingeniería**

**HOJA DE APROBACION DE TESIS**

**Diseño preliminar de un sistema de tratamiento de aguas residuales a escala industrial para los efluentes del procesamiento de pieles**

**Alejandra Valdés Uribe**

Ródney Peñafiel, Dr. Ing.  
Director de Tesis

---

Valeria Ochoa, Ph. D  
Miembro del Comité de Tesis

---

René Parra, Ph.D  
Miembro del Comité de Tesis

---

Santiago Gangotena, Ph.D  
Decano del Colegio de Ciencias e Ingeniería

---

Quito, diciembre de 2012

## © DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política. Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art.144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

-----

Nombre: Darlyn Alejandra Valdés Uribe

C. I. : 171870753-0

Fecha: 17 de Diciembre de 2012

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a mi mamá por su incansable esfuerzo y sacrificio para brindarnos a mi y a mi hermano la mejor educación. A mi hermano por su apoyo y preocupación. A José por ser mi compañero, mi mejor amigo y mi mayor alegría. A Charlie cuya fiel compañía durante los años de carrera me ayudaron a sobrellevar las dificultades de mejor manera.

A mi director de tesis Ródney Peñafiel por guiarme durante la elaboración de esta tesis y por haber aportado a mi formación profesional y personal durante estos cinco años de estudio. A Valeria Ochoa y René Parra por compartir sus conocimientos y por demostrar un gran esfuerzo y preocupación en mi formación académica.

A mis compañeros y amigos que me apoyaron y aconsejaron durante la elaboración de este trabajo.

GRACIAS

## Resumen

Las actividades industriales generan descargas de efluentes contaminados con diversas sustancias. La industria del curtido de pieles se presenta como una de las industrias más contaminantes debido a la concentración elevada de sulfuros y cromo en las aguas residuales. El estudio que se presenta a continuación, es un tratamiento físico-químico para la eliminación de sulfuros y cromo de las descargas de los efluentes del procesamiento de pieles; el estudio consiste en la caracterización de las aguas residuales, experimentos a escala laboratorio, experimentos a escala piloto y finalmente la formulación de un diseño preliminar de tratamiento de efluentes a escala industrial.

El sistema, a escala laboratorio y a escala piloto, consiste en la mezcla controlada de efluentes ácidos y básicos en un reactor para la eliminación de  $H_2S_{(gas)}$  y la precipitación de cromo como hidróxido. El gas sulfhídrico se absorbe en una solución de óxido de calcio en una columna de absorción y el efluente tratado pasa por un filtro de arena para retener los sólidos.

En los experimentos a escala laboratorio se obtuvieron remociones de 90 y 100% para cromo y sulfuros respectivamente y para los tratamientos a escala piloto remociones de 86 y 96%. Con los datos obtenidos en los experimentos a escala piloto se diseñó una planta de tratamiento a escala industrial para el tratamiento de los efluentes del proceso de curtido de pieles de la tenería Ecuapiel.

## Abstract

Industrial activities generate contaminated effluents with various substances. Tannery industry is one of the most polluting due to the high sulfides and chromium concentration in the wastewaters. The study presented in this document, is a physicochemical treatment to eliminate sulfides and chromium concentration from the tannery effluents; the study is based in wastewater characterization, laboratory experiments, pilot scale experiments, and the presentation of a pre-design to industrial scale wastewater treatment.

The wastewater treatment consists of controlled mixing of acidic and basic effluents to eliminate  $H_2S_{(gas)}$  and to precipitate chromium as hydroxide. Sulfide gas is absorbed in a calcium oxide solution inside an absorption column and the treated effluent passes through a sand filter to trap solids.

Laboratory experiments showed 90% removal of chromium and 100% removal of sulfides. Pilot scale experiments showed 86% and 96% removals of chromium and sulfide respectively. Data collected during the pilot experiments helped to design an industrial wastewater treatment plant for the effluents generated during the tannery process in Ecuapiel Industry.

## Tabla de Contenido

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 PERSPECTIVAS GENERALES.....	1
1.2 JUSTIFICACIÓN .....	8
1.2.1 Consumo de recursos.....	10
1.3 OBJETIVOS.....	12
1.3.1 Objetivo General .....	12
1.3.2 Objetivos Específicos .....	12
<b>2. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>13</b>
2.1 PROCESO DE CURTIDO DE PIELES .....	13
2.2 GENERACIÓN DE RESIDUOS Y ASPECTOS AMBIENTALES .....	19
2.2.1 Sulfuros (H <sub>2</sub> S) .....	21
2.2.2 Cromo Cr <sup>3+</sup> .....	22
2.2.3 Contaminantes diversos.....	23
2.3 TRATAMIENTOS CONVENCIONALES DE LAS AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRE .....	25
2.3.1 Tratamiento físico-químico (tratamiento primario) .....	26
2.3.2 Estudios realizados bajo sistemas de tratamiento físico – químico. ....	29
2.3.3 Tratamiento biológico (tratamiento secundario) .....	33
2.3.4 Estudios realizados bajo sistemas de tratamiento biológico.....	36
2.3.5 Manejo de lodos .....	38
2.3.6 Tratamientos alternativos.....	40
2.3.7 Sistema alternativo propuesto .....	43
2.4 MEJORES PRÁCTICAS AMBIENTALES EN LA INDUSTRIAL DEL CURTIDO.....	47
2.4.1 Sustitución de químicos .....	47
2.4.2 Cambios en los procesos .....	48
2.4.3 Manejo y tratamiento de aguas .....	50
2.4.4 Residuos sólidos .....	50
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
3.1 RECOLECCIÓN DE MUESTRAS .....	51
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES Y MEZCLAS .....	52
3.2.1 Reactivos.....	52
3.2.2 Métodos Analíticos de caracterización de aguas residuales.....	53
3.3 MEZCLA DE EFLUENTES .....	55
3.4 EXPERIMENTOS A ESCALA LABORATORIO .....	57
3.5 EXPERIMENTOS A ESCALA PILOTO .....	59
3.5.1 Objetivo de los experimentos a escala piloto .....	63
3.6 PRE-DISEÑO DE UNA PLANTA A NIVEL INDUSTRIAL .....	66
3.6.1 Diseño de tanques de almacenamiento de ácidos y básicos.....	66
3.6.2 Diseño reactor mezcla.....	66
3.6.3 Diseño de absorbedor.....	66
3.6.4 Diseño de tanque de almacenamiento de lechada.....	67
3.6.5 Diseño del filtro prensa .....	67
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>68</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES ÁCIDOS Y BÁSICOS PROVENIENTES DEL PROCESO DE CURTIDO DE PIELES .....	68

4.1.1	<i>Caracterización de efluentes básicos</i>	68
4.1.2	<i>Caracterización de efluentes ácidos</i>	71
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ÁCIDOS Y BÁSICOS	74
4.3	EXPERIMENTOS A ESCALA LABORATORIO	76
4.4	EXPERIMENTOS A ESCALA PILOTO	79
4.4.1	<i>Fracciones de H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub><sup>-</sup>, presentes en la mezcla (73/27) de básicos y ácidos a pH 8.1</i>	88
4.4.2	<i>Determinación de la constante de Henry en la columna de absorción</i>	89
4.4.3	<i>Determinación del KLa en la columna de absorción</i>	93
4.4.4	<i>Balace de masa para sulfuros y cromo en la planta piloto</i>	94
4.4.5	<i>Absorción de sulfuros en la lechada de cal</i>	96
<b>5.</b>	<b>PRE - DISEÑO DE LA PLANTA INDUSTRIAL DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES</b>	<b>98</b>
5.1	DISEÑO DEL PROCESO	98
5.1.1	<i>Objetivos del Diseño</i>	98
5.1.2	<i>Normativa y parámetros a cumplir</i>	99
5.1.3	<i>Selección de procesos</i>	100
5.2	INGENIERÍA BÁSICA	101
5.2.1	<i>Selección de operaciones</i>	101
5.2.2	<i>Diagrama de bloques</i>	103
5.2.3	<i>Diagrama de Flujo</i>	104
5.3	INGENIERÍA DE DISEÑO	105
5.3.1	<i>Cálculo de operaciones</i>	105
5.3.2	<i>Diseño de equipos</i>	114
5.3.3	<i>Layout e Isometrías</i>	118
5.4	CÁLCULO ECONÓMICO	119
5.4.1	<i>Costos de Inversión</i>	119
5.4.2	<i>Costos de Operación</i>	120
5.4.3	<i>Costos de mantenimiento de equipos</i>	121
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>122</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>126</b>
<b>8.</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>132</b>

## Lista de Anexos

ANEXO 1 PROTOCOLOS DETALLADOS .....	132
ANEXO 2 CÁLCULOS DETALLADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE ÁCIDO REQUERIDO PARA REGULAR EL PH ENTRE 6-7 EN EL REACTOR MEZCLA. ....	136
ANEXO 3 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA SULFUROS .....	137
ANEXO 4 DETALLE DEL BALANCE DE MASAS PARA EL SISTEMA DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES .....	137
ANEXO 5 CÁLCULO DETALLADO PARA EL DISEÑO DEL TANQUE DE ACUMULACIÓN DE LECHADA .....	137
ANEXO 6 ESPECIES DE SULFURO PRESENTES EN LA LECHADA DE CAL A PH 12 .....	138
ANEXO 7 DEDUCCIÓN DEL NTU PARA LA COLUMNA DE ABSORCIÓN.....	138
ANEXO 8 DETALLE DE CÁLCULOS PARA EL FILTRO PRENSA .....	139
ANEXO 9 DIBUJOS, PLANOS Y LÁMINAS DEL PRE DISEÑO DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA CURTIEMBRE ECUAPIEL. ....	140
ANEXO 10 FOTOGRAFÍAS .....	141
ANEXO 11 LISTA DE ACRÓNIMOS.....	144

## Lista de Tablas

TABLA 1 COMPARACIÓN DEL GRADO DE CONTAMINACIÓN DE LOS EFLUENTES DE PELETERÍA Y LOS LÍMITES DE DESCARGA ESTABLECIDOS POR LA LEY .....	11
TABLA 2 APORTE PORCENTUAL A LA CONTAMINACIÓN DE LOS PROCESOS MÁS IMPORTANTES DEL CURTIDO.....	18
TABLA 3 QUÍMICOS EMPLEADOS Y CONTAMINANTES GENERADOS DURANTE LOS DISTINTOS PROCESOS.....	20
TABLA 4 EFECTOS A LA SALUD OCASIONADOS POR LA EXPOSICIÓN A GAS SULFÚRICO.....	22
TABLA 5 EFLUENTES ÁCIDOS Y PH .....	51
TABLA 6 EFLUENTES BÁSICOS Y PH.....	52
TABLA 7 VOLUMEN Y APORTE PORCENTUAL DE LOS EFLUENTES ÁCIDOS.....	56
TABLA 8 VOLUMEN Y APORTE PORCENTUAL DE LOS EFLUENTES BÁSICOS .....	56
TABLA 9 CONDICIONES BAJO LAS CUALES SE REALIZARON LOS TRATAMIENTOS A ESCALA PILOTO. .....	64
TABLA 10 CARACTERIZACIÓN DE LOS EFLUENTES BÁSICOS.....	68
TABLA 11 CARACTERIZACIÓN DE EFLUENTES ÁCIDOS .....	72
TABLA 12 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ÁCIDOS Y BÁSICOS.....	75
TABLA 13 RESULTADOS OBTENIDOS DURANTE LOS EXPERIMENTOS A ESCALA LABORATORIO	76
TABLA 14 CONDICIONES BAJO LAS CUALES SE REALIZARON LOS TRATAMIENTOS A ESCALA PILOTO .....	79
TABLA 15 RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DURANTE LOS EXPERIMENTOS A ESCALA PILOTO CON CAUDALES ENTRE 50-60 (ML MIN-1).....	81
TABLA 16 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN MEDIDOS PARA LOS EXPERIMENTOS A ESCALA PILOTO ENTRE 50-60 ML/MIN .....	84
TABLA 17 ECUACIONES PARA EL CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES DE LAS ESPECIES DE SULFUROS PRESENTES A PH 8.1.....	88
TABLA 18 CONCENTRACIONES DE SULFURO DE HIDRÓGENO EN EL AIRE A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE SULFURO DE SODIO Y DISTINTOS PH .....	89
TABLA 19 RESUMEN DE LAS CONSTANTE DE HENRY A DISTINTOS PH .....	91
TABLA 20 RESULTADOS DE LA EFICIENCIA DE ABSORCIÓN DE SULFUROS EN LA LECHADA DE CAL .....	97
TABLA 21 LÍMITES DE DESCARGA A CUERPOS DE AGUA DULCE Y ALCANTARILLADO .....	99
TABLA 22 CODIFICACIÓN DE EQUIPOS Y SIGNIFICADO DE LA CODIFICACIÓN .....	105
TABLA 23 EFLUENTES ÁCIDOS QUE NO FUERON INCLUIDOS EN LOS EXPERIMENTOS A ESCALA PILOTO .....	106
TABLA 24 CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR MEZCLA A ESCALA INDUSTRIAL .....	107
TABLA 25 DETALLE DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL FILTRO PRENSA .....	111
TABLA 26 RESULTADOS DEL CÁLCULO DE LA PÉRDIDA DE CARGA EN EL SISTEMA .....	113
TABLA 27 DIMENSIONES DEL TERRENO DISPONIBLE PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA PLANTA INDUSTRIAL DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES .....	114
TABLA 28 DIMENSIONES DEL REACTOR MEZCLA A ESCALA INDUSTRIAL.....	115
TABLA 29 DIMENSIONES DE LA PISCINA DE ÁCIDOS .....	115
TABLA 30 DIMENSIONES DE LA PISCINA DE BÁSICOS.....	116
TABLA 31 DIMENSIONES DEL TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE LECHADA DE CAL.....	116

TABLA 32 DIMENSIONES DEL TANQUE ABSORBEDOR DE SULFUROS .....	117
TABLA 33 DIMENSIONES DE LAS NUEVAS CAJAS DE REVISIÓN .....	117
TABLA 34 REFERENCIA DE PLANOS, DIBUJOS Y LÁMINAS.....	118
TABLA 35 PRECIOS APROXIMADOS DE LOS MATERIALES Y EQUIPOS NECESARIOS PARA EL FUNCIONAMIENTO DE LA PLANTA INDUSTRIAL .....	120
TABLA 36 COSTOS MENSUALES ASOCIADOS A LA OPERACIÓN DE LOS EQUIPOS .....	121
TABLA 37 COSTOS ANUALES ASOCIADOS AL MANTENIMIENTO DE EQUIPOS.....	121

## Lista de Figuras

FIGURA 1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LOS PRINCIPALES PROCESOS DE UNA CURTIEMBRE (BLC, 2005) .....	15
FIGURA 2 LAGUNA DE AIREACIÓN DE FLUJO CONTINUO (COMISIÓN NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE-REGIÓN METROPOLITANA , 1999) .....	35
FIGURA 3 ESPECIES DE SULFURO EN SOLUCIÓN A DIFERENTES PH .....	45
FIGURA 4 EXPERIMENTO A ESCALA LABORATORIO .....	58
FIGURA 5 FILTRACIÓN DEL EFLUENTE TRATADO A ESCALA LABORATORIO, DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE LODOS GENERADOS EN EL PROCESO.....	58
FIGURA 6 ESQUEMA GENERAL DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO A ESCALA LABORATORIO .....	59
FIGURA 7 ESQUEMA GENERAL DE LA PLANTA PILOTO .....	61
FIGURA 8 DIMENSIONES PLANTA PILOTO: REACTOR DE MEZCLA.....	62
FIGURA 9 DIMENSIONES PLANTA PILOTO: ABSORBEDOR.....	62
FIGURA 10 LÍNEAS DE FLUJO Y ACCESORIOS .....	63
FIGURA 11 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DE DQO A DISTINTOS PH.....	85
FIGURA 12 PORCENTAJES DE REMOCIÓN DE CROMO A DIFERENTES PH.....	87
FIGURA 13 CONSTANTE DE HENRY A PH 6 Y 7.....	90
FIGURA 14 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE HENRY A PH 8 Y 9 .....	90
FIGURA 15 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE HENRY A PH 10 .....	91
FIGURA 16 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE HENRY A PH 12 .....	92
FIGURA 17 DETERMINACIÓN DEL K <sub>LA</sub> EN BASE A LOS DATOS OBTENIDOS EN EL TRATAMIENTO ONCE A ESCALA PILOTO .....	94
FIGURA 18 DIAGRAMA DE BLOQUES.....	103

## **1. Introducción**

### **1.1 Perspectivas Generales**

Las actividades humanas de cualquier tipo resultan en la generación de desechos tanto líquidos como sólidos. Los desechos líquidos, conocidos como aguas residuales, son el resultado de actividades domésticas, industriales y agrícolas. “Las aguas residuales contienen material suspendido y componentes disueltos tanto orgánicos como inorgánicos” (Silva, Torres, & Madera, 2008).

Las aguas residuales industriales constituyen diversos efluentes conformados por los residuos sanitarios de los empleados, aguas provenientes de los procesos de manufactura y aguas utilizadas en los procesos de calentamiento y enfriamiento. (Henry & Heinke, 1999). En los países en vías de desarrollo, como el Ecuador, un 70% de los residuos líquidos que se generan en las industrias, se vierten sin ningún tipo de tratamiento en los cursos de agua o en los sistemas de alcantarillado (Rodríguez, Letón, Rosal, Dorado, Villar, & Sanz, 2006).

Los desechos líquidos industriales contienen compuestos orgánicos e inorgánicos; sin embargo, a diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen sustancias que a menudo no se eliminan mediante tratamientos convencionales, debido a su naturaleza química o a sus elevadas concentraciones (Rodríguez, Letón, Rosal, Dorado, Villar, & Sanz, 2006).

De las muchas actividades industriales que se puede mencionar, el curtido de pieles aparece como una de las actividades industriales de más antigüedad. La necesidad de abrigo por parte de los hombres primitivos dio inicio a la actividad de curtido de pieles (Sánchez Agulló S.A, s.f ). Se pueden encontrar varios documentos que citan a la industria del curtido como parte de la vida comercial de las civilizaciones precedentes (Del Valle, 2006). Con el transcurso del tiempo la industria del curtido fue creciendo debido a nuevos descubrimientos en el área de la química que impulsaron su desarrollo. En la actualidad los artículos de cuero son muy populares ya sea como artículos decorativos o de uso personal.

El procesamiento de la pieles para obtener cuero genera elevadas cantidades de residuos, tanto sólidos como líquidos, “la disposición de los residuos líquidos y sólidos, así como las emisiones gaseosas sobre cuerpos de agua, suelo y aire, degradan la calidad de estos últimos ocasionando daños ambientales muchas veces irreversibles“ (Pérez, 2004).

Las aguas residuales provenientes de las curtiembres están compuestas principalmente de residuos como pelo, piel, sangre, estiércol, sales, sal en grano, sales de cromo, sulfuros, suciedad adherida a las pieles, proteínas, grasas, cal, nitrógeno amoniacal y tensoactivos (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999). Todos los compuestos anteriormente descritos, contribuyen a los elevados niveles de contaminación presentes en los efluentes de las curtiembres, es por este motivo que el tratamiento de estas aguas es indispensable antes de su descarga a los sistemas de alcantarillado o cuerpos de agua.

En el Ecuador las tenerías forman parte del sector industrial del país, una de las provincias donde esta actividad se realiza comúnmente es en Tungurahua en dónde se produce

aproximadamente el 90% del cuero nacional, en esta provincia existen aproximadamente cincuenta empresas que se dedican a esta actividad (Moreta, 2009). Dado a que en el país existe un número considerable de industrias que se dedican al procesamiento de pieles, el control de la contaminación que se produce debido a esta actividad es también de gran importancia, en este punto intervienen las normas y leyes vigentes que establecen qué límites de contaminación deben tener los efluentes finales del proceso. Para esto, en el Ecuador se encuentra vigente el Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio de Medio Ambiente (TULSMA) que establece los niveles máximos permitidos de ciertos contaminantes que pueden estar presentes en los efluentes industriales.

Para poder cumplir con las normas nacionales las industrias como las tenerías se han visto en la obligación de establecer sistemas de tratamiento de las aguas residuales del proceso, para esto es necesario realizar estudios de investigación de las posibilidades de tratamiento de los efluentes. En mi opinión personal, la implementación y sofisticación de los sistemas de tratamiento de aguas residuales depende de la industria, las características de las aguas y las facilidades económicas y espaciales.

Son diversas las tecnologías que pueden ser implementadas con el fin de tratar las aguas residuales. Estas tecnologías deben ir acompañadas con la implementación de mejores prácticas ambientales. Más adelante en este documento se señalarán los sistemas de tratamiento actuales que se aplican a estas aguas residuales; pero también, se pondrá en conocimiento el uso de un sistema alternativo desarrollado como proyecto final para la obtención del título de grado de Ingeniería Ambiental de la Universidad San Francisco de Quito (USFQ). Este sistema se pondrá en marcha a escala piloto en la granja de la USFQ. Posterior a esto, se presentará un pre-diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales a escala industrial.

El sistema alternativo propuesto, no involucra la adición de agentes químicos externos. Al contrario de esto, busca encontrar las mejores condiciones, bajo un sistema de mezclas controladas de efluentes, aireación, absorción de sulfuros ( $S^{2-}$ ) y precipitación de cromo ( $Cr^{3+}$ ).

La primera parte del estudio consiste en la caracterización individual y la caracterización de las mezclas de las aguas residuales provenientes de la curtiembre Ecuapiel ubicada en la ciudad de Ambato. Los parámetros básicos de caracterización de las aguas fueron:  $DQO_{total}$ ,  $DQO_{soluble}$ ,  $ST$ ,  $SST$ ,  $SVT$ ,  $SSV$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $pH$ , conductividad y turbidez. En la sección de materiales y métodos se explican los métodos usados para la determinación de estos parámetros.

La  $DQO_{total}$  se entiende como la demanda química de oxígeno y representa “la cantidad de oxígeno necesario para oxidar químicamente las sustancias orgánicas presentes” (Henry & Heinke, 1999). La  $DQO_{total}$  se mide tomando en cuenta la materia orgánica sedimentable presente en el agua. La  $DQO_{soluble}$  no considera la materia orgánica sedimentable, por lo que previo a la medición se centrifuga la muestra con el fin de precipitar la materia orgánica. La determinación de la  $DQO$  se realiza en presencia de dicromato como agente oxidante en una solución ácida (Ramalho, 1977). Las unidades son  $mg L^{-1}$ .

Los sólidos totales ( $ST$ ) involucran todos los sólidos, tanto orgánicos como inorgánicos (Henry & Heinke, 1999). Los  $ST$  corresponden al residuo que queda, una vez que se ha evaporado toda el agua de una muestra de volumen conocido. Las unidades son  $mg L^{-1}$ .

Los sólidos suspendidos totales (*SST*), son una parte de los sólidos totales, que corresponden a los sólidos que se quedan atrapados en un filtro, que presenta un tamaño de poro que varía entre 0.45  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$  (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). Los filtros deben ser pesados antes de la filtración y después del proceso de secado a 105°C (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). Las unidades son  $\text{mg L}^{-1}$ .

Los sólidos volátiles totales (*SVT*), corresponden a los sólidos que pueden ser volatilizados, mediante un proceso de ignición de los sólidos totales (*ST*) a una temperatura de 550 °C (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). Las unidades son  $\text{mg L}^{-1}$ .

Los sólidos volátiles suspendidos (*SSV*) corresponden a los sólidos que pueden ser volatilizados, mediante un proceso de ignición de los sólidos suspendidos totales (*SST*) a una temperatura de 550 °C (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). Las unidades son  $\text{mg L}^{-1}$ .

El ion cloruro es un constituyente de preocupación en las aguas residuales. Muchas de las actividades humanas de origen industrial, producen residuos con concentraciones elevadas de este ion; es por esta razón que los cloruros son utilizados como trazadores o indicadores de actividades humanas (Montalván, s.f). Concentraciones elevadas del ion cloruro corroen las tuberías y generan daños en las estructuras metálicas (Montalván, s.f).

Es importante mencionar que los tratamientos convencionales de las aguas residuales no remueven los cloruros (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001).

La medición de la concentración de cloruros se realiza con el uso de un multiparámetro y electrodos específicos para la detección de estos iones. En la sección de materiales y

métodos del presente documento se describe en más detalle el método de detección de cloruros.

Los compuestos nitrogenados presentan varios estados de oxidación. Entre las formas de nitrógeno prevalentes en las aguas residuales se encuentra el nitrato ( $NO_3^-$ ) y el amonio ( $NH_4^+$ ) (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). Las principales fuentes de nitrógeno son los compuestos nitrogenados de origen animal, nitrato de sodio y nitrógeno atmosférico (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). La medición de la concentración de nitratos y amonio se realiza con el uso de un multiparámetro y electrodos específicos para la detección de estos iones. En la sección de materiales y métodos del presente documento se describe en más detalle el método de detección de nitratos y amonio.

La concentración de los iones hidrógeno en el agua se representa mediante el  $pH$ , que se define como  $pH = -\log_{10}[H^+]$  (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). La concentración de los iones hidrógeno en el agua depende del grado de disociación de las moléculas de agua en iones hidrógeno e iones hidroxilo (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). La mayor concentración de iones hidrógeno resulta en un  $pH$  ácido, mientras que la mayor concentración de iones hidroxilo resulta en un  $pH$  básico.

La conductividad es la capacidad del agua de conducir una corriente eléctrica; debido a que la corriente eléctrica es transferida por los iones disueltos, la medida de la conductividad es directamente proporcional a la concentración de iones (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). La determinación de la conductividad es una medida indirecta de los sólidos disueltos totales en una muestra de agua; las unidades de conductividad vienen dadas en ( $mS\ cm^{-1}$ ) (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001).

La turbidez es una medida de la capacidad de una muestra de agua de transmitir luz. Indica la calidad del agua en términos de material suspendido residual y coloidal (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). Las unidades de turbidez vienen dadas en (*NTU*), nephelometric turbidity units. (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001).

La segunda parte del estudio consiste en experimentos a escala laboratorio. Durante esta fase se realizaron las mezclas de efluentes ácidos y básicos; además, se realizaron experimentos para la determinación de la tasa de aireación y tiempo de aireación adecuados.

La tercera parte del estudio consiste en la instalación y puesta en marcha de una planta piloto para el tratamiento de las mezclas ácidas y básicas de los efluentes de curtido. La planta piloto consta de dos tanques de distribución de efluentes, un reactor de mezcla, una columna de absorción de sulfuros, un tanque de almacenamiento de la lechada de cal, un compresor marca Thomas USAIR de 0.08 (*HP*), una bomba sumergible marca Truper, dos compresores de pecera y un filtro de arena, este último funciona como una era de secado.

La última parte del estudio consiste en el diseño preliminar de una planta industrial, basada en los resultados obtenidos en la planta piloto. La planta consta de tres áreas, la primera comprende un contenedor de almacenamiento de ácidos, un contenedor de almacenamiento de básicos y un tanque de mezcla; la segunda de un contenedor de almacenamiento de lechada de cal y dos tanques absorbedores de sulfuros; la tercera de un filtro prensa.

Existen algunos conceptos importantes que deben ser mencionados para que en la sección de pre-diseño se entienda mejor las consideraciones y cálculos realizados.

Constante de Henry: representa la solubilidad de un gas en un líquido, el valor de la constante se ve afectado por la temperatura y la composición química del agua (La Grega, Buckingham, & Evans, 2001). La ley de Henry expresa que, bajo condiciones de equilibrio la presión parcial del gas arriba del líquido es proporcional a la concentración del compuesto en el líquido (La Grega, Buckingham, & Evans, 2001).

La expresión que se usa para encontrar la constante de Henry se muestra a continuación.

$$H = \frac{C_g}{C_L}$$

$K_L a$ : Es la tasa a la cual un contaminante es transferido desde el agua hacia el aire (La Grega, Buckingham, & Evans, 2001). El  $(K_L a)$  es el producto de dos variables ( $K_L$ ) que es el coeficiente de transferencia de masa  $\left(\frac{m}{s}\right)$  y  $(a)$  que es la razón entre el área y el volumen  $\left(\frac{m^2}{m^3}\right)$ ; para fines de diseño  $(K_L a)$  debe ser determinado de forma experimental.

## 1.2 Justificación

La motivación principal para la realización del presente estudio, se basa en la necesidad de encontrar alternativas de tratamiento de los efluentes industriales producidos en la industria de la curtiduría. Actualmente la disposición de las aguas residuales de la mayoría de las empresas de la industria del curtido de Tungurahua se realiza en forma directa a los sistema de alcantarillado, sin ningún tipo de tratamiento previo.

En términos generales, los efluentes no tratados de la industria de curtido pueden producir graves impactos ambientales que se pueden traducir en impactos a cuerpos de agua, suelo, calidad de aire y sistemas de alcantarillado.

Los residuos que ocasionan problemas en los cuerpos de agua son la carga orgánica, el cromo y los sulfuros, los mismo que afectan a la vida acuática y su posterior uso como agua de riego o de consumo humano. (Comisión Nacional de Medio Ambiente).

Los suelos tienen la capacidad de neutralizar cargas contaminantes, en algunas ocasiones los contaminantes pueden funcionar como agentes para mejorar el suelo; sin embargo, ciertos compuestos en exceso, como el cloruro de sodio, presente en los efluentes de curtido, pueden dañar la vegetación (Comisión Nacional de Medio Ambiente). El ion cloruro es tóxico para las plantas, adicionalmente a esto, desintegra las arcillas lo cual afecta la porosidad del suelo (Comisión Nacional de Medio Ambiente).

Los impactos en la calidad de aire se deben principalmente a la producción de malos olores, debido a la presencia de ácido sulfhídrico  $H_2S$ . Cabe destacar que la exposición a gas sulfhídrico en una concentración mayor a 100 ppm presenta daños a la salud y a concentraciones mayores a 1 000 ppm causa la muerte (Guamaquispe & Peñafiel, 1998). También se producen vapores orgánicos y material particulado proveniente de las operaciones de acabado. (Unidad de Asistencia Técnica Ambiental para la Pequeña y Mediana Empresa Acercar-Industria, 2004)

Los impactos en los sistemas de alcantarillado se traducen en daños en las tuberías, debido a la presencia de incrustaciones de carbonato de calcio y a la deposición de sólidos ,

también se produce el deterioro del concreto debido a la presencia de sulfuros y sulfatos. (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999)

### **1.2.1 Consumo de recursos**

La industria de curtido de pieles utiliza una gran cantidad de recursos naturales, se considera que se utilizan aproximadamente 300 kg de químicos por tonelada de piel y se producen de 30 a 35 litros de aguas residuales por kilogramo de piel procesada (Durai & Rajasimman, 2011).

Una de las mayores preocupaciones es que la industria de curtido utiliza grandes cantidades de agua, se estima, que se utilizan aproximadamente de 0.42 a 1.43 m<sup>3</sup>/piel (Unidad de Asistencia Técnica Ambiental para la Pequeña y Mediana Empresa Acercar-Industria, 2004). Es decir que para producir 100 pieles se requieren ciento cuarenta y tres mil litros de agua, que al final del proceso se descarga con una elevada cantidad de contaminantes.

El valor de consumo de agua es diferente para cada tenería, esto es debido a que en algunas curtiembres aún no se llevan hojas adecuadas de procesos en donde se especifican las cantidades exactas de agua requeridas para cada etapa de curtido. La implementación de mejores prácticas ambientales y mejor tecnología puede disminuir los consumos de agua en un gran porcentaje ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003) .

Con todo y lo anterior, es importante resumir los valores típicos de las cargas contaminantes de las aguas residuales del proceso de curtido. A continuación se presenta una tabla donde se muestran estos parámetros, haciendo referencia a tres estudios de

caracterización de estos efluentes. También se muestran los valores máximos de descargas permisibles en alcantarillado y agua dulce contemplados en la ley ecuatoriana.

**Tabla 1 Comparación del grado de contaminación de los efluentes de peletería y los límites de descarga establecidos por la ley**

Parámetro	Estudio 1 <sup>1</sup>	Estudio 2 <sup>2</sup>	Estudio 3 <sup>3</sup>	Descargas a cuerpo de agua dulce <sup>4</sup>	Descargas en alcantarillado <sup>4</sup>
<i>DQO total mg l<sup>-1</sup></i>	7420	2810	4000	250	500
<i>DQO soluble mg l<sup>-1</sup></i>	3810	-	-	-	-
<i>DBO mg l<sup>-1</sup></i>	2600	910	2000	100	250
<i>SST mg l<sup>-1</sup></i>	3474	1520	2000	100	220
<i>ST mg l<sup>-1</sup></i>	15912	-	-	1600	1600
<i>C<sub>r</sub><sup>6+</sup> mg l<sup>-1</sup></i>	213	62	150	0.5	0.5
<i>Cl<sup>-</sup> mg l<sup>-1</sup></i>	12800	6400	5000	1000	-
<i>pH</i>	6.4-9.98	7.2	6-9	5-9	5-9
<i>S<sup>2-</sup> mg l<sup>-1</sup></i>	110	89	160	0.5	1

<sup>1</sup>Fuente: (Ates, Orhon, & Tunay, 1997)

<sup>2</sup>Fuente : (Kurt, Apaydin, & Gonullo, 2007)

<sup>3</sup>Fuente: (United Nations Industrial Development Organization, 2011)

<sup>4</sup>Fuente: Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Medio Ambiente (TULSMA)

La información presentada en la tabla anterior evidencia que los efluentes de las curtiembres deben ser tratados antes de su descarga.

A pesar de que los estudios de los cuales se obtuvo la información de la tabla anterior no fueron realizados en el Ecuador, la situación no es diferente. Más adelante en el presente

documento se muestran los resultados de la caracterización de las aguas residuales de una curtiembre local.

La importancia de este estudio, no sólo se debe a que presenta una alternativa a la disminución de los impactos ambientales, producto del procesamiento de las pieles, sino también a que constituye una alternativa innovadora para este sector industrial.

### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Objetivo General**

- Formular un diseño preliminar de una planta de tratamiento de las aguas residuales básicas y ácidas que resultan de los procesos de curtido de la tenería Ecuapiel.

#### **1.3.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar las aguas que resultan de los distintos procesos de curtido.
- Poner en marcha una planta piloto, para el tratamiento de los efluentes ácidos y básicos del procesamiento de pieles.
- Reducir de manera considerable las concentraciones de cromo ( $Cr^{3+}$ ) y sulfuros ( $S^{2-}$ ) presentes en los efluentes de la tenería.
- Comprobar de forma experimental y teórica la validez del sistema propuesto.
- Elaborar un diseño preliminar de una planta de tratamiento de aguas residuales a escala industrial, considerando los resultados obtenidos durante los tratamientos a escala piloto.

## **2. Marco Teórico**

El estudio que se va a realizar corresponde a un tratamiento físico – químico de los efluentes de una industria de curtido localizada en la ciudad de Ambato en la provincia de Tungurahua, la técnica de curtido que se utiliza en esta empresa se conoce como curtido al cromo. A continuación se van a describir los pasos correspondientes a este proceso, de tal manera que se pueda entender adecuadamente que químicos intervienen en el proceso y así poder explicar porque los efluentes de las tenerías se consideran como altamente contaminantes.

### **2.1 Proceso de curtido de pieles**

El proceso de curtido con cromo consiste en convertir las pieles, que son putrescibles, en un material estable conocido como cuero; el mismo que puede ser utilizado con diversos fines industriales ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). El proceso de estabilización de las pieles inicia con la recepción de las mismas, que llegan a la curtiembre deshidratadas debido a la sal o salmuera que se agrega para conservarlas y evitar su deterioro (Del Valle, 2006).

El curtido de pieles se puede dividir en cuatro etapas que se conocen como procesos de ribera, curtición, acondicionamiento/secado y acabado (Del Valle, 2006). Los procesos de ribera son aquellos destinados a la preparación de la pieles para su posterior curtición, la etapa de curtición tiene como objetivo transformar las pieles en un material resistente y duradero, los procesos de acondicionamiento y secado buscan preparar las pieles para el proceso de acabado en el cual se confiere a la piel características como color, brillo y textura (Del Valle, 2006).

El siguiente esquema muestra, de manera general, el proceso de curtido. Además, se va a proceder a explicar los principales procesos.

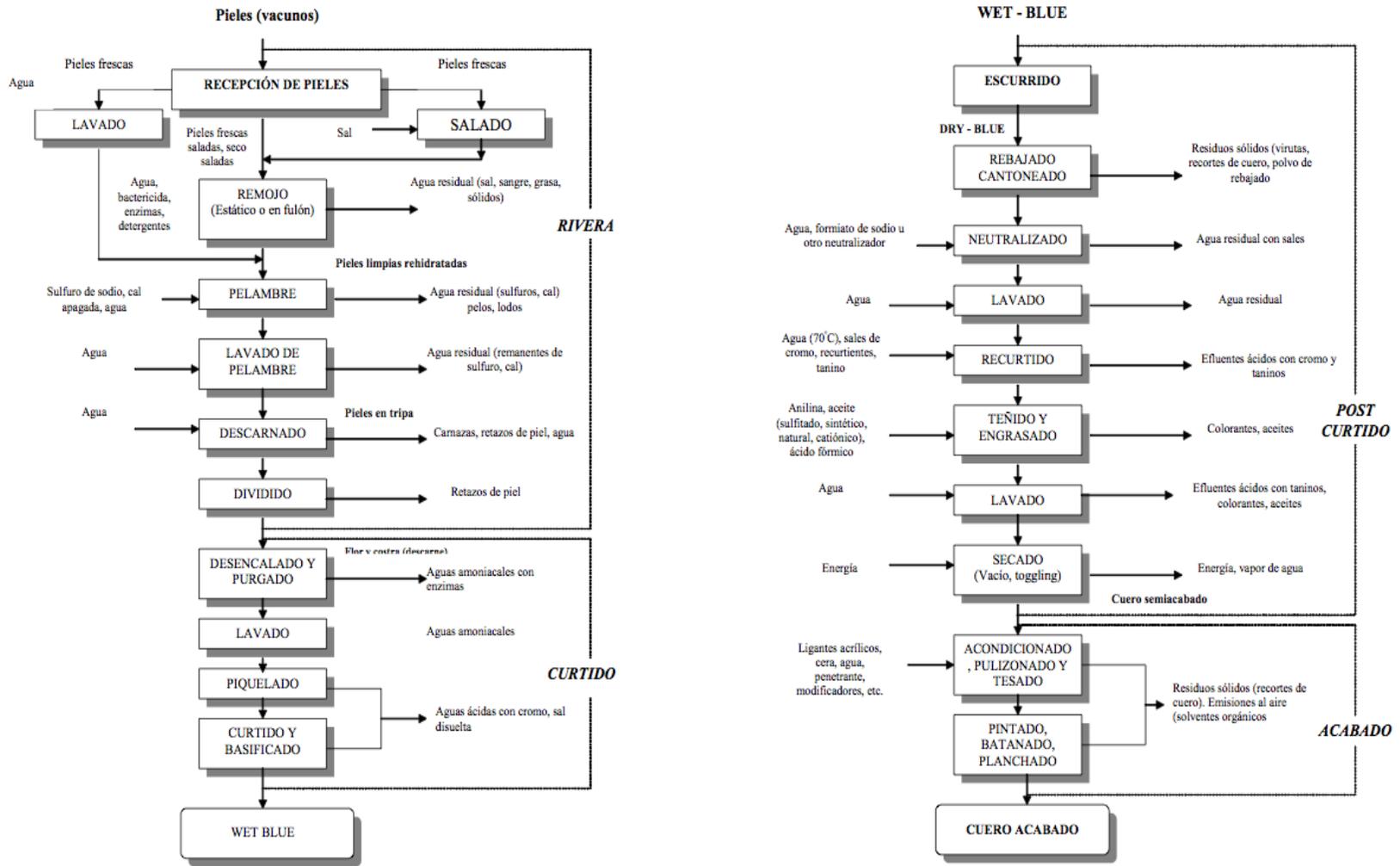


Figura 1 Diagrama de flujo de los principales procesos de una curtiembre (BLC, 2005)

**2.1.1 Remojo:** El principal objetivo del remojo es hidratar la piel para devolverle su humedad natural, la cual fue extraída en el proceso de salado, durante este proceso se añaden bactericidas para evitar que la piel sea atacada por microorganismos (Guamaquispe & Peñafiel, 1998). Otro objetivo del remojo es limpiar la superficie de la piel de restos de sangre, tierra, sal y estiércol (ANAM, MEF, CINSET, s.f).

**2.1.2 Pelambre:** Este proceso consiste en la eliminación del pelo adherido a la piel, se lleva a cabo en bombos y se utilizan grandes cantidades de agua, así como agentes químicos depilantes. Por ejemplo, hidróxido de calcio, hidróxido de sodio y sulfuro de sodio (Duque, 2007). La finalidad de este proceso es el hinchamiento de la piel y la apertura de los folículos pilosos para que posteriormente estos se desprendan al igual que una fracción de la epidermis (Duque, 2007). Este proceso genera aguas residuales con una significativa carga orgánica en la  $DBO_5$ , al igual que de sólidos suspendidos (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana, 1999).

**2.1.3 Descarne:** Posterior al proceso de pelambre se realiza el descarne que como su nombre lo indica consiste en la eliminación de los restos de carne que han quedado adheridos a las pieles. “Los desechos sólidos que se obtienen en este proceso son utilizados para la fabricación de gelatinas y cola de carpintero (Guamaquispe & Peñafiel, 1998)”. El proceso de descarne se realiza en máquinas, que separan los restos de carne de forma rápida (ANAM, MEF, CINSET, s.f)

**2.1.4 Desencalado:** Este paso tiene como fin eliminar la cal que se introdujo en el proceso de pelambre; la mayor parte de la cal se elimina mediante el lavado de la piel

con agua, y los restos mediante el uso de ácidos débiles, sulfato de amonio, cloruro de amonio, o bisulfito de sodio (Guamaquispe & Peñafiel, 1998). Además el descalcado “ permite neutralizar la piel, detener su hinchamiento y remover el sulfuro remanente mediante lavados con agua y adición de reactivos“ (ANAM, MEF, CINSET, s.f).

**2.1.5 Piquelado:** El proceso de piquelado tiene como objetivo preparar la piel para el proceso de curtido, por lo que se añaden sustancias como ácido sulfúrico y cloruro de sodio; estas sustancias abren los poros de la piel de tal manera que la sustancia curtiente penetre de forma adecuada (Guamaquispe & Peñafiel, 1998). La adición de cloruro de sodio durante el piquelado, convierte este proceso en la segunda fuente más importante de sal después del remojo de las pieles (ANAM, MEF, CINSET, s.f).

**2.1.6 Curtido:** Como ya fue mencionado anteriormente, la finalidad del proceso de curtido es la estabilización de las pieles, de tal manera que no puedan descomponerse. En el proceso de curtido se agregan varios químicos como ácido sulfúrico, ácido fórmico, cloruro de sodio, carbonato de sodio, óxido de magnesio entre otros; sin embargo, estos cumplen el papel de preparar la pieles para el verdadero proceso de curtido que se realiza, más comúnmente, con cromo trivalente (Duque, 2007).

Las sales de cromo son los agentes curtientes más utilizados en el mercado debido a su bajo costo y a la buena calidad del cuero al final del proceso (Bezama & Márquez, 2007).

Luego del contacto con el agente curtiente las pieles adquieren una coloración azul (Guamaquispe & Peñafiel, 1998). El proceso de curtido tiene una duración de hasta doce horas y la cantidad de cromo que se utiliza en el proceso puede variar entre un 6-8% en relación al peso de las pieles que van a ser curtidas; para que el cromo se fije al

colágeno de la piel de manera adecuada, se requiere que el *pH* final de la solución se encuentre alrededor de 3.8-4.2 (Autoridad Nacional del Ambiente).

Luego de los procesos previamente descritos, el cuero se somete a operaciones posteriores que le confieren características esperadas en el mercado como: color, gravado, flexibilidad y suavidad. Las operaciones de post-curtición (lavado, neutralizado, recurtido, teñido y engrase), como se las conoce comúnmente, son de toxicidad despreciable y no aportan en gran medida a la *DBO*<sub>5</sub>, su mayor problema radica en su aporte a los sólidos suspendidos totales debido a las virutas que quedan luego de los procesos de raspado (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999).

En la siguiente tabla se resumen los aportes en porcentaje, para distintos parámetros ambientales, de los efluentes más importantes del proceso de curtido.

**Tabla 2 Aporte porcentual a la contaminación de los procesos más importantes del curtido**

<b>Parámetros Ambientales</b>	<b>Remojo</b>	<b>Pelambre</b>	<b>Desencalado</b>	<b>Piquelado/Curtido</b>	<b>Restantes</b>
<b>DBO<sub>5</sub></b>	10%	70%	3.8%	1.2%	15%
<b>DQO</b>	15%	56%	3%	1%	25%
<b>Materiales oxidables</b>	13%	64%			23%
<b>SST</b>	5%	55%			40%
<b>Salinidad</b>	60%		8%	25%	7%
<b>Toxicidad</b>		76%		24%	

A pesar de que el proceso de curtido con cromo, como agente curtiente, es el más popular presenta algunos problemas debido a su baja eficiencia, algunos autores

manifiestan que únicamente el 50% de la materia prima que ingresa en el proceso de curtido es convertida en el producto final; es decir que, por cada mil kilogramos de piel seca que ingresan en el proceso se obtienen quinientos kilogramos de piel procesada (Bezama & Márquez, 2007). Más adelante en este documento se contempla una sección acerca de prácticas más limpias en la industria del curtido, en donde se consideran elementos para el mejoramiento de la eficiencia en la industria.

## **2.2 Generación de residuos y aspectos ambientales**

Como ya se ha mencionado en secciones previas la actividad de curtido de pieles genera grandes cantidades de efluentes contaminados. Estos efluentes se caracterizan por su gran contenido de materia orgánica y altas concentraciones de sulfuros, que se generan durante el proceso de pelambre, y cromo. (Bezama & Márquez, 2007).

Los efluentes líquidos son considerados como los más significativos, es por esto que la mayoría de tratamientos se centran en la recuperación de estos efluentes; sin embargo, los residuos sólidos y gaseosos también son considerados como contaminantes importantes.

Los agentes contaminantes que se generan durante el proceso de curtido, y que están presentes en las aguas residuales, se muestran en la siguiente tabla de resumen. También se indican los químicos empleados en cada etapa.

**Tabla 3 Químicos empleados y contaminantes generados durante los distintos procesos**

<b>Etapas del proceso de curtido</b>	<b>Químicos empleados</b>	<b>Contaminantes generados</b>
<b>Ribera</b>	Enzimas(proteasas, lipasas), carbonato de sodio, sulfuro de sodio, cal, hidrosulfuro de sodio	Sangre, suero, proteínas, sal, ceniza de soda, materia orgánica, cal hidratada, sodio, sulfuro, pulpa de pelo, pelo, queratina, sulfuro de hidrógeno.
<b>Curtido</b>	Ácido fórmico, ácido sulfúrico, cloruro de amonio, sulfato de amonio, enzimas, sal, sales de cromo, extractos vegetales y alumbre, óxido de magnesio.	Sulfato de sodio, sulfuro de hidrógeno, sales de amonio, enzimas, grasas, salmuera ácida, amoniaco, sal, solventes, cromo, carbonato de sodio, ácidos orgánicos, fenoles, polifenoles.
<b>Recurtido</b>	Agentes de recurtido (resinas, cromo ), tintes, ácido fórmico.	Cromo, resinas, grasas, aceites, tintes, ácidos orgánicos, amoniaco.
<b>Acabado</b>	Tintes, pigmentos, ligantes de proteínas, ligantes de celulosa, caseínas, polímeros acrílicos, polímeros de poliuretano, solventes, opacantes.	Solventes/agua, emulsión, solventes gaseosos, amoniaco y formaldehído.

Fuente: Centro Nacional de producción más limpia- Colombia (Reyes, Lobo, & Feher, 2009)

Los efluentes con altos contenidos de cromo y sulfuros corresponden a un porcentaje del 6 y el 15% respectivamente, de los efluentes totales generados; los porcentajes restantes, se dividen en 35% de efluentes que presentan elevada carga orgánica y un 44% de efluentes que presentan un bajo contenido de materia orgánica (Bezama & Márquez, 2007).

En relación a lo expuesto anteriormente es oportuno comentar en más detalle cada uno de los problemas ambientales producto de los dos principales contaminantes de los efluentes de curtiembre.

### 2.2.1 Sulfuros ( $H_2S$ )

Los compuestos sulfurados son ampliamente usados en la industria de curtido, por lo cual se usa aproximadamente entre 1 – 5% de sulfuros en relación al peso de las pieles, los sulfuros causan graves problemas al ser descargados en el ambiente, cuando son dispuestos en cuerpos de agua producen una reducción en el oxígeno disuelto presente y forman precipitados de color negro con ciertos minerales presentes en el agua como el hierro (Sayers & Langlais, 1977).

Cuando las soluciones que contienen sulfuros disminuyen su  $pH$  en menos de 10 se produce ácido sulfhídrico que es tóxico, por lo cual la presencia de sulfuro en los efluentes representa el 76% de la toxicidad total de estas aguas residuales (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana, 1999).

La descarga de los efluentes con sulfuro en el alcantarillado público puede ocasionar corrosión de las tuberías, además que puede producir gas sulfhídrico. Cabe resaltar que, el gas sulfhídrico también corroe las tuberías debido a la presencia de ciertas bacterias en las aguas residuales domésticas que convierten los sulfuros en ácido sulfúrico (Anwar, Farhana, & Uz Zaman, 1997).

Repitiendo lo anteriormente mencionado, el gas sulfhídrico ( $H_2S$ ) es tóxico en altas concentraciones y además de esto posee un olor desagradable por lo cual es uno de los principales problemas en las curtiembres. El  $H_2S$  es incoloro e inflamable, es un irritante cutáneo y de las mucosas y asfixiante químico (Pascale, s.f). A continuación se presenta un breve resumen de los efectos a la salud debido a la exposición a gas sulfhídrico.

**Tabla 4 Efectos a la salud ocasionados por la exposición a gas sulfhídrico**

<b>Concentración</b>	<b>Efecto sobre la salud</b>
<b>Umbral olfatorio*</b>	0.1 ppm
<b>50-100 ppm</b>	Irritación a la piel y a las mucosas
<b>100-150 ppm</b>	Parálisis del nervio olfatorio
<b>200-300 ppm</b>	Queratoconjuntivitis, traqueobronquitis, afecciones pulmonares.
<b>Mayor a 300 ppm</b>	Cefaleas, mareos, debilidad muscular, taquicardia, hipotensión, vómito, convulsiones, coma.
<b>500 – 700 ppm</b>	Arritmia, isquemia miocárdica, colapso cardiovascular, muerte.

Fuente: V congreso uruguayo de toxicología clínica, (Pascale, s.f)

\*Fuente: Remojo, Depilado y sus aguas residuales. Problemas y Soluciones (Angelinetti & Cantera, 1987)

Debido a lo anteriormente expuesto el control de la generación de gas sulfhídrico es imprescindible, más adelante en esta sección se van a describir los sistemas de tratamiento y recuperación de los sulfuros.

### **2.2.2 Cromo $Cr^{3+}$**

El cromo es el agente curtiente principal, debido a que confiere las características más importantes a las pieles como es la resistencia a la putrefacción y por lo tanto durabilidad.

El cromo que se utiliza en el proceso es el cromo trivalente ( $Cr^{3+}$ ) esta especie química posee una toxicidad crónica en aguas naturales de  $0.21 (mg L^{-1})$ , por lo cual las descargas en cuerpos de agua pequeños puede causar toxicidad, debido a la baja capacidad de dilución de estos sumideros. En cuerpos de agua grandes el cromo se adsorbe y se acumula en los sedimentos (Mijaylova, López, Cardoso, & Ramirez, s.f).

Cuando el  $Cr^{3+}$  se encuentra presente en el suelo posee baja movilidad; sin embargo, en condiciones ácidas el cromo puede aumentar su movilidad y penetrar hasta alcanzar las aguas subterráneas; si los suelos contienen dióxido de manganeso el  $Cr^{3+}$  puede transformarse en su forma más tóxica que es el ( $Cr^{6+}$ ) (Mijaylova, López, Cardoso, & Ramirez, s.f).

La presencia de cromo y sulfuros en las aguas residuales de las curtiembres causan la mayor preocupación; sin embargo, existen otros contaminantes presentes en estos efluentes que también ocasionan graves problemas ambientales como: sólidos suspendidos, sólidos gruesos, nitrógeno, sulfatos, cloruros, grasas y aceites; los efectos de cada uno de estos contaminantes en el ambiente se describen brevemente a continuación.

### ***2.2.3 Contaminantes diversos***

#### **2.2.3.1 Sólidos suspendidos**

Los sólidos suspendidos constituyen la materia insoluble, y se pueden clasificar en sólidos de rápida sedimentabilidad y sólidos semi – coloidales; los primeros pueden ocasionar taponamiento en tuberías, ductos y bombas, y si son arrojados en cuerpos de agua se acumulan en los sedimentos lo que puede causar disminución en el oxígeno disuelto y ocasionar la muerte de la vida acuática (Bosnic, Buljan, & Daniels, 2000). Los segundos corresponden a la parte de los sólidos suspendidos que no se sedimentan, estos sólidos corresponden a residuos de proteínas y residuos del proceso de encalado (Bosnic, Buljan, & Daniels, 2000).

### **2.2.3.2 Sólidos gruesos**

Los sólidos gruesos corresponden a restos de piel, virutas, residuos de carne y pelo, si estos materiales no son separados del efluentes ocasionan taponamientos en tuberías (Bosnic, Buljan, & Daniels, 2000).

### **2.2.3.3 Nitrógeno**

El principal problema del nitrógeno en el ambiente es que puede ocasionar eutrofización, debido al exceso de nutrientes en los cuerpos de agua (Bosnic, Buljan, & Daniels, 2000). El nitrógeno es parte de diversos componentes, que se dividen en nitrógeno total Kjeldahl y contenidos de nitrógeno como amonio (Bosnic, Buljan, & Daniels, 2000). Los compuestos que aportan al nitrógeno total Kjeldahl corresponden al amoniaco liberado durante el proceso de desenchalado y al nitrógeno contenido en las proteínas, estos compuestos pueden ser transformados a nitrógeno elemental mediante procesos biológicos aerobios y anóxicos intensivos; sin embargo, la demanda de oxígeno es muy alta por lo que se considera que aproximadamente el 40% del oxígeno se emplea en remover los componentes nitrogenados (Bosnic, Buljan, & Daniels, 2000).

### **2.2.3.4 Sulfatos**

Los sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) se producen debido al uso de ácido sulfúrico y sulfato de sodio durante el proceso, los sulfatos también se producen durante la remoción de sulfuros por aireación debido a que la oxidación produce varias sustancias incluyendo sulfato de sodio (Bosnic, Buljan, & Daniels, 2000). Los problemas se presentan con los sulfatos solubles, debido a que bajo la acción de las bacterias anaerobias los sulfatos pueden ser transformados a gas sulfhídrico que puede corroer las tuberías, si los sulfatos no son degradados aumentan la concentración de sales en los cuerpos de agua (Bosnic, Buljan, & Daniels, 2000).

### **2.2.3.5 Cloruros**

Los cloruros se presentan en los efluentes debido al uso de sal para la conservación de las pieles. Los cloruros son muy estables y permanecen en las aguas residuales incluso luego de ser tratada, pueden causar problemas en el crecimiento de plantas y peces, en elevadas concentración produce rupturas en la estructura celular (Bosnic, Buljan, & Daniels, 2000).

### **2.2.3.6 Aceites y grasas**

Los aceites y grasas están presentes en la estructura de las pieles por lo que al final del proceso hacen parte de las aguas residuales. Las partículas de grasa forman aglomerados que pueden taponar tuberías, además si se acumulan en aguas superficiales disminuyen el intercambio de oxígeno y pueden aumentar la demanda de oxígeno si emulsionan (Bosnic, Buljan, & Daniels, 2000).

## **2.3 Tratamientos convencionales de las aguas residuales de curtiembre**

La descontaminación de las aguas residuales puede realizarse por tratamiento físico-químico, tratamiento biológico o una combinación de tratamiento físico-químico-biológico. Vale la pena destacar que debido a que existe una gran diversidad de tenerías, las cuales aplican distintos procesos, usan distintas cantidades de reactivos y producen diversos tipos de cueros, los tipos de tratamientos de las aguas van a variar.

### **2.3.1 Tratamiento físico-químico (tratamiento primario)**

Se entiende como tratamiento físico – químico a aquellos en lo que se agregan dosis de sustancias coagulantes y floculantes con la finalidad de disminuir la contaminación (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999). De manera general el tratamiento físico- químico se emplea previo al tratamiento biológico, esto se debe a que algunos compuestos pueden ser tóxicos para las bacterias, lo cual dificulta el tratamiento biológico.

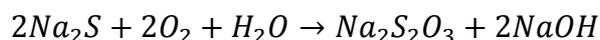
Los principales objetivos del tratamiento primario en los efluentes de curtido son: eliminación del material sólido grande, mezcla homogénea de flujos, ajuste de  $pH$  y eliminación de sustancia tóxicas como el  $H_2S$ , aumento de la relación  $\left(\frac{DBO}{DQO}\right)$  (United Nations Industrial Development Organization, 2011).

Las operaciones comunes que se realizan en el tratamiento físico – químico de las aguas residuales de curtiembre se explican a continuación:

**2.3.1.1 Desbaste:** Es una operación física que pretende eliminar los materiales sólidos y en suspensión (Artiga, 2005). El tamizado, como también se le conoce al desbaste, puede ser fino, medio, grande (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999).

**2.3.1.2 Eliminación de sulfuros:** Los sulfuros se eliminan mediante procesos de oxidación usando aire en exceso y un catalizador, más comúnmente óxido de manganeso, la oxidación se realiza a  $pH$  11 y se obtiene como producto final una mezcla de tiosulfato y sulfito; la ventaja de este proceso es que no se producen lodos y

que al final se obtienen concentraciones de sulfuro menores a 1 ppm (Artiga, 2005). La reacción general del proceso se presenta a continuación:



También existen otras formas de eliminación de sulfuros o desulfuración como la recuperación de  $H_2S$  mediante acidificación, tratamiento de los sulfuros con los gases de combustión de las calderas, precipitación del  $S^{2-}$  con  $Fe^{3+}$  (Artiga, 2005).

**2.3.1.3 Homogenización** : Este proceso se basa en la mezcla uniforme de los distintos efluentes. Una mezcla adecuada se consigue agitando de manera constante la mezcla, lo cual evita la sedimentación, y manteniendo caudales de trabajo constantes y composición química estable (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999). La homogenización es útil porque permite amortiguar los picos de componentes y de  $pH$  (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999).

**2.3.1.4 Decantación:** Este proceso se utiliza para separar los sólidos de la fase líquida. El efluente que va a ser tratado bajo este sistema, debe fluir a una velocidad menor que la velocidad de sedimentación de las partículas (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999). Bajo este sistema se pueden disminuir los valores de  $DQO$ ,  $DBO$  y  $SST$ , sin hacer uso de productos químicos (Artiga, 2005).

**2.3.1.5 Separación por flotación** : Este proceso es contrario a la decantación, por lo cual se hace flotar a las partículas (flóculos) al introducir agua presurizada saturada de

aire al reactor, las partículas se adhieren a las burbujas que suben a la superficie, luego los lodos se retiran con una láminas de barrido (Artiga, 2005).

**2.3.1.6 Coagulación y Floculación:** La coagulación se define como “la desestabilización de los coloides por la neutralización de las fuerzas que los mantienen separados“ (United Nations Industrial Development Organization, 2011). Los sólidos insolubles no precipitan debido a que poseen cargas iónicas iguales que se repelen entre sí y por tanto las mantienen en movimiento constante (Artiga, 2005).

Para eliminar las partículas coloidales se utiliza el proceso conocido como coagulación/floculación. La coagulación es la “adición de un mezclado rápido de un coagulante para neutralizar cargas y colapsar las partículas coloidales para que puedan aglomerarse y sedimentarse” (Espíndola & Fernández, 1995). La coagulación de partículas coloidales depende del potencial zeta, que es la fuerza que debe vencerse para que la partículas se acerquen y formen conglomerados , por lo general no se requiere que el potencial zeta se venza por completo, la coagulación en sí se manifiesta a un potencial zeta ligeramente negativo (Espíndola & Fernández, 1995).

Algunos coagulantes comunes son el cloruro férrico, sulfato férrico, sulfato de aluminio y sales de cromo (Artiga, 2005).

La floculación es la “aglomeración de las partículas coloidales que se han sometido a tratamientos de coagulación “ (Espíndola & Fernández, 1995), los flóculos se forman mediante una mezcla suave que promueve la formación de partículas más grandes, lo que facilita la deshidratación de los lodos (Espíndola & Fernández, 1995).

### **2.3.2 Estudios realizados bajo sistemas de tratamiento físico – químico.**

Para entender mejor el potencial del tratamiento primario en las aguas residuales de curtiembre, se mencionan a continuación algunos estudios al respecto.

#### **2.3.2.1 Coagulación y Floculación**

En un estudio realizado por (Nazmul, Misbahuzzaman, Kamruzzaman, & Chakrabarty, 2011) se determinó la eficiencia del proceso de coagulación en las aguas residuales de curtiembre, para esto se probó la eficiencia de diferentes coagulantes de manera individual y en conjunto.

Los coagulantes que se usaron en el proceso fueron cal, cloruro férrico y alumbre, durante el tratamiento se agregaron diferentes dosis de coagulantes, 20 – 100 ( $mg L^{-1}$ ), a un litro del efluente final del proceso. La mezcla se agitó durante 1 minuto a 100 rpm y luego durante 10 minutos a 30 rpm, luego se dejó que la mezcla se sedimente durante 60 minutos. Cabe destacar que durante los experimentos también se varió la temperatura entre 5 – 35° C.

Durante la investigación se determinó la eficiencia de remoción de los coagulantes a diferentes  $pH$ , con lo cual se pudo concluir que dentro del rango de  $pH$  entre 5 – 9 las eficiencias de remoción de la  $DQO$ ,  $SST$ , color,  $Cr^{6+}$  son mayores. Se observó que la adsorción de cromo incrementa entre los  $pH$  3-6, siendo la mayor eficiencia a  $pH$  4.3.

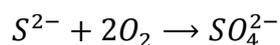
Cuando la concentración de los coagulantes aumenta, la eficiencia de remoción de la  $DQO$  y cromo también aumenta. Sin embargo, la máxima eficiencia de remoción se presenta a una concentración de 70 ( $mg L^{-1}$ ), a mayores concentraciones la eficiencia de remoción disminuye. La disminución en la eficiencia de remoción de los contaminantes a concentraciones de coagulantes mayores a 70 ( $mg L^{-1}$ ) se debe a que las partículas están rodeadas de mucho coagulante, por lo cual sus superficies están

saturadas lo que reduce la posibilidad de que la partículas se combinen con otras y se estabilicen (Gregory & Guibai, 1991).

El estudio concluyó que, en todos los tratamientos la eficiencia de remoción del cromo fue de más del 90% y en el caso de los demás contaminantes, las mayores eficiencias se presentaron cuando se utilizó alumbre y alumbre con cloruro férrico como agentes coagulantes.

### 2.3.2.2 Eliminación de sulfuros

En un estudio realizado por Salas (2005) se investigó la oxidación de sulfuro mediante aireación, usando como catalizador sulfato de manganeso ( $MnSO_4$ ), la reacción química se muestra a continuación:



Para oxidar el sulfuro a sulfato, se requiere una cantidad teórica de oxígeno de  $2 \frac{gO_2}{gS^{2-}}$ ; sin embargo, la cantidad real de oxígeno que se requiere es mayor, debido a la concentración de sulfuros, la temperatura y la eficiencia de aireación. El sulfato de manganeso se utiliza como agente catalizador para disminuir el tiempo de reacción, las cantidades de ( $MnSO_4$ ) que se requieren para el proceso dependen de las características de las aguas residuales, que varían de una industria a otra. En el caso del estudio realizado por Salas se emplearon  $0.4 \frac{kg MnSO_4}{m^3 de pelambre}$ , la operación se mantuvo durante seis horas y se obtuvieron porcentajes de remoción de 98.9%.

En otro estudio realizado por Anwar et al. (1997), se comprobó la remoción de sulfuros usando aireación pero sin un catalizador, en este estudio se determinó que la eficiencia de remoción de los sulfuros aumenta con el incremento de la tasa de aireación. La temperatura también es un factor importante para la remoción de sulfuros, un

incremento en la temperatura a 30 °C puede aumentar la remoción de sulfuros por un factor de dos usando la misma tasa de aire. El estudio también comparó la eficiencia de remoción de sulfuros usando varios sistemas de aireación, con lo que se determinó que un sistema con burbujas de aire más pequeñas mejora la eficiencia de remoción de los sulfuros debido a que existe una mayor área de contacto.

La investigación también consideró la aireación de los sulfuros empleando varios catalizadores agrupados en tres categorías como material inerte, hidróxidos y óxidos metálicos. Los resultados mostraron que los hidróxidos de calcio, aluminio y cromo aumentan la oxidación de los sulfuros; cabe destacar que se utilizó al hidróxido de cromo como catalizador debido a su presencia en las aguas residuales de las curtiembres, por lo cual al elevar el *pH*, del agua se puede obtener este hidróxido. Los óxidos metálicos mostraron los mejores resultados, siendo el óxido de cobre (II) el mejor de ellos. Bajo condiciones de elevadas temperaturas y con la presencia de un catalizador se logró convertir el sulfuro en sulfato y sulfito.

Existen prácticas alternativas que permiten la recuperación de sulfuros de los efluentes de las aguas residuales de las curtiembres, en un estudio realizado por Schneider et al. (s.f) denominado Recuperación de Sulfuros de Efluentes de Curtiembre, se estudia la tratabilidad del efluente del proceso de pelambre en el cual se concentran las mayores cantidades de sulfuros. El estudio se basa en el equilibrio entre las especies de ácido sulfhídrico gaseoso, ácido sulfhídrico disuelto, sulfuros ácidos y sulfuros disueltos. La primera etapa del proceso consisten en acidificar el efluente del pelambre para desplazar el equilibrio hacia la especie gaseosa, controlando las condiciones de temperatura y de presión. El gas sulfhídrico que se elimina se recupera en una solución básica de

hidróxido de sodio o hidróxido de calcio, esta solución de sulfuros puede ser reutilizada en el proceso de producción.

Para la eliminación total de sulfuros el *pH* del efluente del pelambre se estableció en 3, a este *pH* las proteínas son insolubles y pueden ser separadas del efluente. La cantidad máxima de sulfuros que pueden ser recuperados en la solución básica depende del desplazamiento del equilibrio químico, las condiciones de operación impuestas en el experimento y la cinética del proceso.

### **2.3.2.3 Procesos de sedimentación**

En un estudio realizado por Sproul et al. (1966), se determinó que en los procesos de sedimentación simple, los porcentajes de remoción de los sólidos suspendidos son mucho menores que los que se presentan en el tratamiento de las aguas residuales domésticas. A una tasa de flujo de  $24.5 \text{ (m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}\text{)}$ , los porcentajes de remoción no son mayores a un 30%, para aguas residuales domésticas a una misma tasa de flujo se logran eficiencias de remoción de un 60%; adicionalmente, a una tasa de flujo de  $8.2 \text{ (m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}\text{)}$ , las remociones de los sólidos suspendidos alcanzaron un máximo de 34%. Con respecto a lo anterior se concluyó que la carga de sólidos presente en las aguas residuales de curtiembre se sedimenta muy lentamente. Este hecho puede deberse a que existen varios factores que afectan el proceso de sedimentación como: el tamaño, forma y densidad de las partículas, así como también la densidad y viscosidad del líquido (Montoya, s.f)

El ajuste del *pH* para la remoción de los sólidos suspendidos y la *DBO* se llevó a cabo a un *pH* menor de 9 y a un *pH* menor a 4. Los resultados muestran que a un *pH* menor de 9 la remoción de los sólidos suspendidos alcanzó un porcentaje de remoción de un 95% y la remoción de la *DBO* alcanzó un porcentaje de remoción de un 67% a un *pH* de 8. A

un *pH* entre 4-6 la remoción de la *DBO* aumentó debido a la liberación del sulfuro de hidrógeno y a la precipitación de materia orgánica, la materia orgánica que precipita a *pH* ácidos contribuye al aumento de la remoción de la *DBO*. Un ajuste en el *pH* de las muestras para este estudio arrojó resultados muy favorables en la disminución de la turbidez alcanzando porcentajes de remoción de hasta un 99% a *pH* 9.

El estudio de Sproul et al. (1966) también compara las eficiencias de los procesos de sedimentación simple con los procesos de coagulación/floculación. Así concluye que, los procesos de coagulación muestran mayores eficiencias de remoción que los procesos de sedimentación simple, esto para las mismas tasas de flujo usadas en los experimentos de sedimentación. Se obtienen eficiencias de remoción mayores en un factor de dos.

### ***2.3.3 Tratamiento biológico (tratamiento secundario)***

El tratamiento biológico de las aguas residuales se refiere al uso de sistemas que emplean microorganismos para degradar los compuestos que se encuentran en los efluentes.

Para el tratamiento de los efluentes de curtido mediante el uso de microorganismos se puede hacer usos de sistemas aerobios o anaerobios. Los sistemas aerobios presentan una tasa de descomposición más rápida y no producen malos olores como es el caso de los sistemas anaerobios (Durai & Rajasimman, 2011).

En las plantas de tratamiento comunes de los efluentes de curtiembres se utilizan de manera general dos sistemas de tratamiento biológico; el proceso de lodos activados (*ASP*) y el sistema de manto de lodos (*UASB*). Se considera que el sistema (*ASP*) posee un gasto energético considerable y presenta elevados costos de mantenimiento y

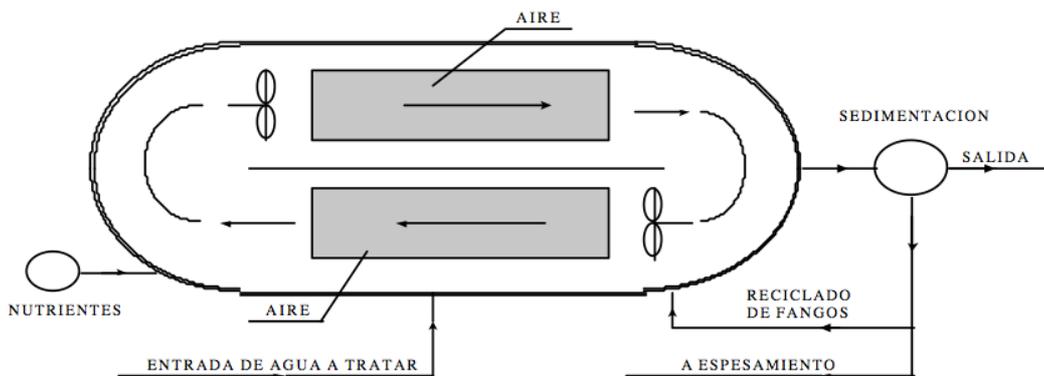
operación, el sistema (*UASB*) presenta ventajas especialmente en zonas tropicales (Tare, Gupta, & Bose, 2003).

A continuación se explican los sistemas aerobios y anaerobios más estudiados para el tratamiento de aguas residuales del proceso de curtido. Además, se presentan algunos casos de estudio para el tratamiento biológico de dichos efluentes.

### **2.3.3.1 Lodos Activados**

En el sistema de lodos activados se estimula a los microorganismos para que transformen los compuestos que demandan oxígeno, en compuestos más aceptables para el medio ambiente (United Nations Industrial Development Organization, 2011).

El tratamiento mediante lodos activados puede ser continuo o discontinuo, en el tratamiento continuo se utiliza un sistema conocido como laguna de aireación a flujo continuo, esta consta de dos paredes paralelas y dos paredes en forma de arco, en el centro se encuentra un muro que se distribuye a lo largo de la laguna, a cada lado de este muro se disponen los sistemas de aireación; con esta disposición el agua sigue una misma dirección durante todo el proceso (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999).



**Figura 2 Laguna de aireación de flujo continuo (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999)**

El agua tratada se somete a un proceso de sedimentación secundaria en el cual se recuperan los lodos, los mismos que se recirculan nuevamente al reactor biológico para alcanzar una cantidad suficiente de biomasa que pueda degradar la carga orgánica presente en las aguas residuales (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999).

El tratamiento discontinuo se conoce como tal, debido a que en el reactor sólo ingresa una cantidad determinada de agua a tratar, la cual luego de un cierto periodo de aireación se somete a un proceso de sedimentación en el mismo reactor, luego el sobrenadante se retira y los lodos se acumulan en el mismo (Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999).

### 2.3.3.2 Sistemas anaerobios

A pesar de que los sistemas anaerobios representan menores costos y mayores desempeños para muchos de los efluentes industriales, en el tratamiento de los efluentes de curtido no han tenido mayor éxito. La principal razón para esto es que el tratamiento

de los efluentes de curtiembre produce gases ( $H_2S$ ) altamente tóxicos, corrosivos e inflamables; con estos riesgos, el uso potencial de los sistemas anaerobios para este tipo de aguas es poco recomendado (United Nations Industrial Development Organization, 2011).

Como parte complementaria de un tratamiento físico-químico, los sistemas anaerobios pueden ser implementados. El tratamiento anaerobio consiste en la degradación de la materia orgánica, por parte de microorganismos en ausencia de oxígeno; como producto final se obtiene biogás (ANAM, MEF, CINSET, s.f).

### **2.3.3.3 Reactor UASB**

En un reactor UASB el agua residual ingresa por la base del reactor y entra en contacto con un manto de lodos conformado por gránulos biológicos (ANAM, MEF, CINSET, s.f). “Los gases de la digestión anaerobia se adhieren a los granos, que junto con el gas libre se elevan hacia la parte alta del reactor“ (ANAM, MEF, CINSET, s.f).

Los reactores UASB son altamente efectivos en términos de remoción de la  $DBO_5$  en los efluentes de curtiembre, alcanzando porcentajes de hasta un 80% (ANAM, MEF, CINSET, s.f).

## ***2.3.4 Estudios realizados bajo sistemas de tratamiento biológico.***

### **2.3.4.1 Sistemas aerobios**

En un estudio realizado por Haydar et al. (2007) se determinaron algunos de los factores que deben tomarse en cuenta para lograr un buen desempeño del sistema de lodos activados, entre estos factores se encuentra el tiempo de residencia celular ( $\theta_c$ ), los

sólidos suspendidos volátiles del licor mezcla (*MLVSS*), tiempo de retención hidráulica, tiempo de aireación, oxígeno disuelto (OD) y *pH*.

El estudio se realizó a diferentes concentraciones de *MLVSS* y a diferentes  $\theta_c$ , durante 267 días. Los resultados mostraron que a mayores concentraciones de *MLVSS* y mayor tiempo de residencia celular ( $\theta_c$ ) las eficiencias de remoción de *DBO*<sub>5</sub> y *DQO* son mayores, alcanzando porcentajes de 94% y 84% respectivamente. El oxígeno disuelto se mantuvo a concentraciones mayores a 2 ppm y el *pH* se mantuvo entre 7 y 8.5.

En otro estudio, realizado por Subramani et al. (2012) se estudiaron las características microbiológicas de las aguas residuales de una curtiembre con el fin de aislar los microorganismos presentes en el agua y diseñar un reactor de lodos activados. Los principales microorganismos que se encontraron en este estudio corresponden a *Bacillus* *sps*, *Aspergillus niger* y *Pseudomonas aeruginosa*, usando esta información se llevó a cabo un estudio con cada inóculo microbiano y se obtuvo que *Aspergillus niger* es el microorganismo más efectivo en cuanto a la reducción de *DBO*<sub>5</sub>, *SST*,  $C_r^{3+}$ , *SDT*, alcalinidad y cloruros.

En el estudio de Sivaprakasam et al. (2008) se discuten los problemas que se presentan en el tratamiento biológico de las aguas residuales con alto contenido de salinidad. Se muestra que a elevados contenidos de salinidad la remoción de la *DBO* se reduce, por lo que estos efluentes deben ser tratados a tasas bajas ( $F:M$ )  $\frac{kg\ DBO}{kg\ MLVSS\ d}$  y asegurar tiempos hidráulicos de retención suficientes para adaptarse a cambios en las concentraciones de sal.

Durante el estudio se aislaron microorganismos tolerantes a la sal como *Pseudomona aeruginosa*, *Bacillus flexus*, *Exiguobacterium homiense*, *Staphylococcus aureus*. El estudio se llevó a cabo a escala laboratorio en erlenmeyers usando 100 ml de agua residual, 4% (v/v) de células en suspensión para *Pseudomona aeruginosa* y *Bacillus flexus* y un 2% (v/v) de concentración del inóculo para *Exiguobacterium homiense* y *Staphylococcus aureus*. Para mantener las condiciones aerobias se agitaron las muestras durante todo el proceso, además se aumentó gradualmente las concentraciones de *NaCl* de 2% a 10% w/v durante el tiempo de estudio.

Los resultados mostraron que a concentraciones bajas de sal (2% y 4%) la *Pseudomona aeruginosa* presenta porcentajes de remoción de *DQO* de 88% y 80% respectivamente. Cuando el porcentaje de sal aumentó al 6%, la remoción de la *DQO* fue de un 83% y a una concentración de sal del 8% el porcentaje de remoción fue del 80%. El mayor porcentaje de remoción de la *DQO*, 90%, se presentó a una concentración de sal del 8% (w/v) con el inóculo microbiano de *Exiguobacterium homiense*. A concentraciones de sal de 10% los porcentajes de remoción de la *DQO* disminuyeron drásticamente para todos los experimentos. Este estudio fue comparado con el tratamiento convencional de lodos activados donde la máxima reducción de *DQO* se reporta en un 69% con concentraciones de sal de un 2% w/v, lo cual demuestra la efectividad de este sistema. Cabe destacar que durante todo el estudio se mantuvo la temperatura en 37 °C y *pH* de 7.5.

### **2.3.5 Manejo de lodos**

El manejo lodos requiere que se elimine el contenido del agua presente en los mismos. Para cumplir tal objetivo se puede someter los lodos a un espesamiento, a la acción de

un filtro prensa, centrifugación y secado natural en eras de secado (United Nations Industrial Development Organization, 2011).

#### **2.3.5.1 Eras de secado**

Las eras de secado constituyen una de las formas más simples de manejo de los lodos. Son mayormente usadas en países con condiciones climáticas templadas y en tenerías pequeñas (United Nations Industrial Development Organization, 2011). La desventaja del uso de las eras de secado es que ocupan áreas importantes de terreno, producen malos olores y son difíciles de limpiar (United Nations Industrial Development Organization, 2011).

#### **2.3.5.2 Centrifugación**

La centrifugación es un proceso ampliamente usado en la industria para separar líquidos de diferentes densidades, espesar lodos y remover sólidos (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). Las principales ventajas de la centrifugación es que producen un lodo relativamente seco de apariencia limpia con bajo capital de inversión, las desventajas son que requieren mantenimiento y personal preparado para su manipulación (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001).

#### **2.3.5.3 Filtro prensa**

El filtro de bandas constituye un dispositivo de alimentación continua que se basa en los principios de acondicionamiento químico, drenaje por gravedad y presión mecánica para eliminar el agua de los lodos (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). En la mayoría de los filtros primero se somete los lodos a un proceso de drenaje por gravedad, luego se aplica una baja presión entre los cinturones de tela porosa para exprimir los lodos, seguido de una presión alta, en la que los lodos son sometidos a una fuerza cortante mientras los cinturones pasan a través de rodillos (Tchobanoglous, Burton, &

Stensel, 2001). Las fuerzas de presión aplicadas, permiten la liberación de mayores cantidades de agua presente en los lodos. Finalmente los lodos con removidos de los cinturones mediante cuchillas de raspado.

Un filtro típico consiste en bombas de alimentación de lodos, equipo de alimentación de polímero, floculador, cinturón de filtro prensa, transportador de la torta de lodos y sistemas de soporte (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001).

Muchas variables pueden afectar el funcionamiento de los filtros, las características de los lodos, presión, configuración del equipo, porosidad de las correas, velocidad de las correas y ancho de las correas, pueden resultar en deficiencias de deshidratación de los lodos si no funcionan adecuadamente (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). Sistemas de mezcla deben ser implementados si las características de los lodos tienden a variar (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001).

### ***2.3.6 Tratamientos alternativos***

Existen varios sistemas alternativos para el tratamiento de las aguas residuales del proceso de curtido, algunos de ellos son electrocoagulación, tratamiento electroquímico con electrodos de DSA y procesos de oxidación avanzada (*POAs*). Los métodos alternativos anteriormente descritos se conocen como métodos electroquímicos. A continuación se explican de manera general estos sistemas de tratamiento.

#### **2.3.6.1 Electrocoagulación**

La electrocoagulación emplea electrodos que liberan electrones en el agua residual (Quezada & Varela, s.f). “Utiliza un coagulante que se genera dentro del agua, como resultado de una reacción de oxidación del ánodo y las especies cargadas o metales pesados“ (Quezada & Varela, s.f). Los electrodos utilizados en el proceso por lo general

son de hierro o aluminio, cuando se introducen en el agua residual a tratar se liberan iones metálicos, que se hidrolizan para dar lugar a la formación de hidróxidos, los mismos que actúan como agentes coagulantes. Así, mediante coagulación se logra eliminar los contaminantes presentes en el agua residual.

Se conocen varios estudios que emplean la técnica de electrocoagulación y muestran buenos resultados. Por ejemplo en un estudio realizado por Kongjao et al. (2008) se lograron eficiencias de remoción de *DQO*, *SST*, *DBO*, aceites y grasas mayores a un 95% en un tiempo de tratamiento de 20 minutos.

La electrocoagulación presenta ventajas considerables como tiempos de residencia bajos, facilidad de operación, sistema compacto, no se requiere de químicos; sin embargo, también se puede considerar que su mayor desventaja es que los electrodos deben ser reemplazados de manera frecuente debido a que se pueden oxidar y presentar deficiencias en su funcionamiento (Quezada & Varela, s.f).

### **2.3.6.2 Procesos de oxidación avanzada**

Los procesos de oxidación avanzada, comprenden un grupo de varios tratamientos que “se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ( $\cdot OH$ )” (Forero, Ortiz, & Ríos, 2005). El radical hidroxilo es un agente oxidante muy fuerte que no es selectivo, por lo cual es capaz de reaccionar de forma rápida con muchos compuestos orgánicos (Quezada & Varela, s.f).

Los procesos de oxidación avanzada presentan algunas ventajas importantes como es la mineralización de contaminantes, no se generan subproductos y es un sistema útil para

la degradación de contaminantes persistentes (Forero, Ortiz, & Ríos, 2005). Entre los procesos de oxidación avanzada se presentan los procesos de electro-oxidación electroquímica y electro-Fenton (Quezada & Varela, s.f). Los procesos de oxidación avanzada pueden ser utilizados como tratamiento previo o posterior a los tratamientos biológicos, esto permite abaratar costos, ya que generalmente los (POAs) demandan consumos elevados de energía y reactivos (Quezada & Varela, s.f).

#### 2.3.6.2.1 Electro-Fenton

El proceso electro-Fenton, se basa en el uso de una mezcla de peróxido de hidrógeno y una sal de hierro (II) (Quezada & Varela, s.f). Los iones ferrosos liberados por los electrodos, por un lado, actúan como reactivo coagulante y por el otro permiten la formación de radicales hidroxilos (Kurt, Apaydın, & Gonullo, 2007).

En un estudio realizado por Kurt et al. (2007) se determinó la eficiencia de remoción de la *DQO* a diferentes *pH*, hasta 7.2, diferentes dosis de peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$  y diferentes cargas eléctricas. Los resultados de este estudio mostraron que en todos los experimentos los porcentajes de remoción de sulfuros fueron de un 99% en un tiempo de quince minutos; los porcentajes de remoción de la *DQO* alcanzaron un máximo de 70% en doce minutos a una potencia eléctrica de 15 W y a un *pH* de 3.

El estudio también muestra en sus resultados, que una potencia eléctrica baja es más efectiva en términos energéticos, además en estos procesos durante los primeros 5–10 minutos la remoción de la *DQO* es rápida. Tomando en cuenta estas consideraciones se demuestra que el proceso electro-Fenton puede ser utilizado como pre-tratamiento debido a su bajo consumo energético durante los primeros diez minutos; sin embargo, la eficiencia de reducción de la *DQO* es de un 35%, es por esta razón que puede ser considerado como un pre-tratamiento.

Haciendo un breve resumen de lo anteriormente expuesto se puede decir que, los efluentes de la industria del curtido pueden ser tratados de varias maneras dependiendo de las necesidades de cada industria. De forma general los efluentes de las curtiembres pueden ser tratados con un tratamiento mecánico para la separación de las grasas y sedimentación por gravitación, seguido de un tratamiento físico – químico que comprende la oxidación catalítica de los sulfuros empleando sales de manganeso, precipitación, sedimentación, flotación, equalización de caudales y neutralización ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

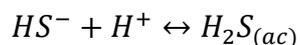
El tratamiento físico-químico se realiza con el objetivo de eliminar la materia orgánica, sulfuros y cromo presentes en las aguas residuales ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). Los tratamientos previamente mencionados conforman el tratamiento primario de los efluentes de curtiembre, con los cuales se obtienen remociones de hasta un 75% de la *DQO*, de un 95% de los *SST* y se obtienen concentraciones de entre 2-5 mg/L de sulfuro y cromo ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). Si los porcentajes de remoción antes mencionados no cumplen con los parámetros de descarga exigidos por ley, se contemplan los tratamientos biológicos como procesos complementarios para alcanzar las concentraciones de descarga de efluentes.

### ***2.3.7 Sistema alternativo propuesto***

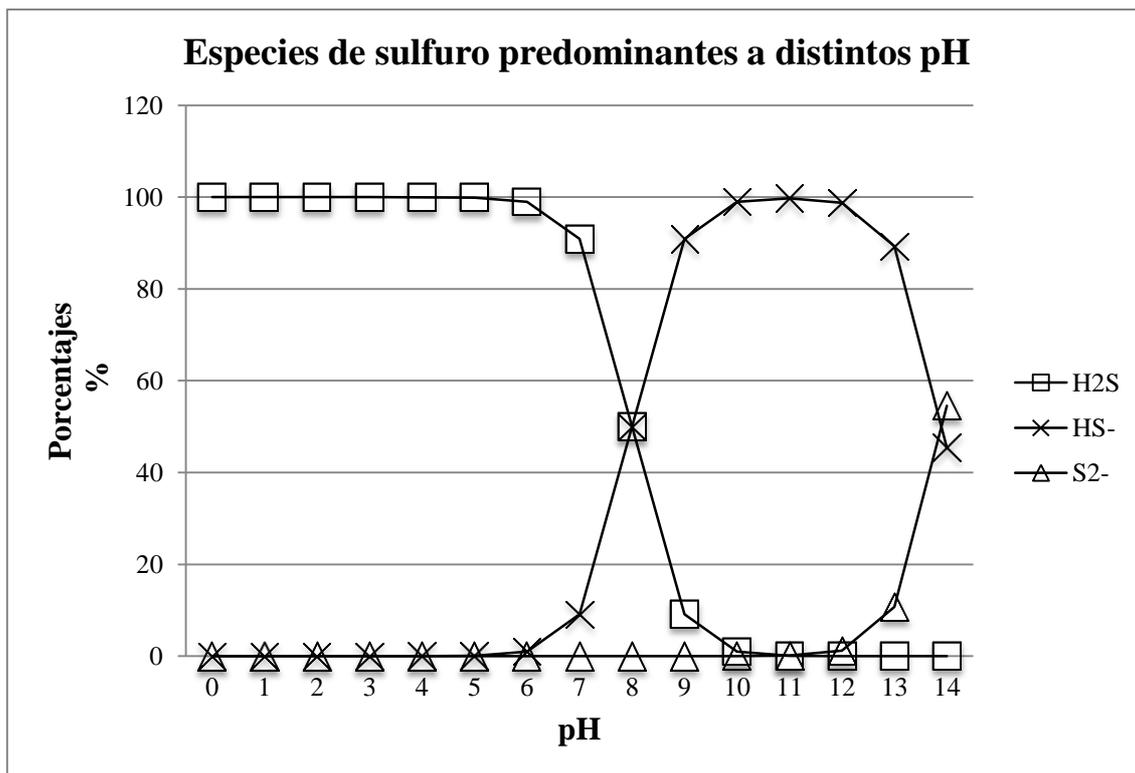
El sistema que se propone en este documento consiste en un tratamiento físico-químico de los efluentes ácidos y básicos provenientes del proceso de curtido. La mezcla controlada de los efluentes ácidos y básicos permite la remoción de sulfuros como gas sulfhídrico y promueve el uso del hidróxido de cromo como floculante.

El parámetro de control más importante es el *pH*. A *pH* 10 se inicia la volatilización de los sulfuros, mientras que a un *pH* entre 7.5 - 9 se logra la precipitación del cromo como hidróxido ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). La mezcla de efluentes ácidos tiene un *pH* de 3.68 y la mezcla de efluentes básicos tiene un *pH* de 9.25. Durante los experimentos en el laboratorio se mantuvo un *pH* final entre 6-7, mediante el uso de ácido sulfúrico como agente neutralizante, mientras que en los experimentos en la planta piloto se trabajó con un *pH* final entre 8-8.5, producto de la mezcla de efluentes sin la influencia de un agente neutralizante.

La mezcla de efluentes ácidos y básicos con un *pH* entre 8-8.5 tiene como especie predominante el ion  $HS^-$ , el cual en contacto con iones  $H^+$  forma ácido sulfhídrico de acuerdo a la siguiente ecuación química. (Quintus & Ryan, 2003 )

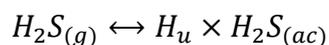


Para corroborar lo anteriormente expuesto, en la siguiente figura se muestra el porcentaje de especies de sulfuro presentes en solución a distintos *pH*.



**Figura 3 Especies de sulfuro en solución a diferentes pH**

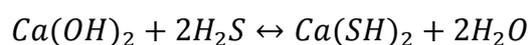
El  $H_2S$  formado durante el proceso se libera como gas, acorde a la ley de Henry que se muestra a continuación.



Donde  $H_u$  es la constante de Henry adimensional.

El  $H_2S$  liberado durante el proceso de aireación se dirige hacia una columna de absorción (para la planta piloto) o una botella de vidrio (experimentos de laboratorio) para ser absorbido en la solución de  $20 \text{ (g L}^{-1}\text{)}$  de lechada de cal. La solución de cal posee un  $pH$  entre 12-13, en la cual el  $H_2S$  se disocia en iones  $HS^-$  y  $H^+$ .

En la columna de absorción se presenta la siguiente reacción predominante.



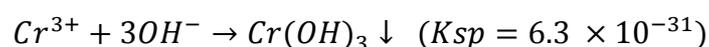
La absorción de gases es “la operación unitaria que involucra la remoción de uno o más componentes solubles de una mezcla gaseosa por contacto con un líquido en el cuál se disuelve el componente deseado” (Lugo & Bello, 2011).

El proceso de absorción de gases se realiza en una columna empacada que consta de una entrada del solvente por la parte superior y una entrada del gas enriquecido en la parte inferior (Lugo & Bello, 2011). El líquido que entra por la parte superior de la torre se enriquece con el soluto en estado gaseoso a medida que desciende por el empaque y finalmente sale por la parte inferior como solución concentrada (Lugo & Bello, 2011).

Los empaques para una columna de absorción se pueden encontrar desde 3mm hasta 75 mm . El objetivo de los empaques es proporcionar espacios vacíos entre un 60-90% , lo que permite que el volumen del solvente pase a contracorriente en relación al gas que pasa por las aberturas, por lo que las caídas de presión del gas son bajas (Lugo & Bello, 2011).

En las columnas de absorción se debe controlar parámetros como el punto de inundación, que es límite máximo de velocidad de flujo del gas; cuando la velocidad de flujo de gas es mayor que el punto de inundación, el flujo descendente del líquido solvente se ve influenciado por el flujo del gas, por lo que se forman acumulaciones en el empaque (Lugo & Bello, 2011).

Como ya se había mencionado, en el proceso de curtido se utiliza el  $Cr^{3+}$  como agente curtiente, este compuesto en presencia de iones  $OH^-$  , y a un  $pH$  entre 7.5 – 9. precipita como hidróxido de cromo, obedeciendo la siguiente reacción (Guo, 2006).



El efluente tratado, que contiene hidróxido de cromo, se filtra en arena, para luego obtener un efluente final con bajas concentraciones de cromo.

La gran ventaja de este sistema es que no utiliza químicos adicionales durante el tratamiento, por lo que se aprovechan las condiciones propias de los efluentes, que resultan de la mezcla controlada de los mismos.

## **2.4 Mejores prácticas ambientales en la industrial del curtido**

En vista de los impactos ambientales que ocasiona la industria del curtido es importante considerar la implementación de mejores prácticas ambientales. Las principales áreas en las cuales se debe concentrar la industria del curtido son: la reducción del consumo de agua, uso eficiente de químicos, sustitución de químicos potencialmente peligrosos, reducción de desechos, re-uso y reciclaje ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

### ***2.4.1 Sustitución de químicos***

Durante el proceso de curtido se utilizan biocidas que son potencialmente persistentes y tóxicos. Para disminuir tal efecto se pueden reemplazar los biocidas por carbamatos de sodio o potasio ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

En el proceso de desencalado, se utilizan agentes que contienen amonio, estos agentes pueden ser reemplazados por ácidos orgánicos débiles como ácido láctico, acético y fórmico. Cabe destacar que esto significa un mayor costo, pero los niveles de amonio que contienen las aguas residuales disminuyen significativamente ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

Durante el proceso de tintura de las pieles se puede optar por reemplazar las tinturas en polvo por líquidas, utilizar tinturas libres de sales y limitar el uso de amonio como agente penetrante ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

En la etapa del engrase se puede utilizar compuestos de fácil degradación, con lo cual se disminuye considerablemente los niveles de *DQO* ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

#### ***2.4.2 Cambios en los procesos***

La recepción de pieles saladas, significa elevados niveles de cloruros en las aguas residuales. Es posible implementar un sistema en la empresa de recepción de pieles frescas y procesamiento inmediato de las mismas. Este pequeño cambio significa una disminución de  $65 \text{ (kg Cl}^{-} \text{ t}^{-1}\text{)}$  a  $5 \text{ (kg Cl}^{-} \text{ t}^{-1}\text{)}$  ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

En la práctica no es posible un reemplazo total de los sulfuros como agente depilante; sin embargo, es posible el uso de enzimas que reducen el consumo de sulfuros ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). Con este cambio se logra disminuir la *DQO* en un 40% y los  $S^{2-}$  en un 70% ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

El licor resultante del proceso de piquelado puede ser recirculado para un proceso siguiente, de tal manera que se reduzca la cantidad de sales presentes en los efluentes finales ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). También se puede disminuir la cantidad de agua que se usa en este proceso en 40-50 % ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

El cromo ha demostrado ser el agente curtiente más efectivo, por lo cual su reemplazo por uno menos eficiente no es una opción para la industria. Sin embargo, se pueden implementar mejores prácticas que incrementen la eficiencia en el uso del  $Cr^{3+}$ . En el proceso de curtido aproximadamente un 30 – 50% del cromo utilizado se pierde en las aguas residuales; se puede incrementar la fijación del cromo a un 80% si se controla de forma cuidadosa el  $pH$ , temperatura, tiempo y velocidad del bombo ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

La técnica de recuperación y reciclaje de cromo es una de las prácticas recomendadas en la industria. La técnica consiste en recolectar todos los efluentes del proceso de curtido y mezclarlos con óxido de magnesio ( $MgO$ ) durante 3-5 horas, la finalidad de esto es precipitar el cromo en forma de hidróxido  $Cr(OH_3)$ , luego se deja sedimentar el  $Cr(OH_3)$  toda la noche; el lodo obtenido se mezcla durante 1-2 horas con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). La solución de sulfato de cromo recuperada representa el 35% de la solución nueva de cromo que debe añadirse en un nuevo proceso ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

En las operaciones de post-curtido, se debe controlar de forma exhaustiva las cantidades de químicos que entran al proceso, el tiempo de reacción,  $pH$  y temperatura ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). El control de las sales neutralizantes en el proceso asegura que el  $pH$  del licor y del cuero al final del proceso es cercano, de tal manera que no descarguen en las aguas residuales sales en exceso ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

### ***2.4.3 Manejo y tratamiento de aguas***

La literatura reporta que un consumo de agua de entre 40-50 ( $m^3t^{-1}$ ) puede disminuir a un consumo de 12-30 ( $m^3t^{-1}$ ) si existe un control eficiente de los procesos ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). El primer paso para un eficiente uso del agua es la optimización y disminución del uso de químicos; en tenerías con bajo control del consumo de agua se estima que apenas un 50% del agua que ingresa en los proceso es necesaria ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). La combinación de baños cortos y procesos en lote, resulta en un ahorro de agua de un 70% ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

Para el tratamiento de las aguas residuales se considera como una buena práctica la segregación de efluentes, de manera que se pueda aplicar un tratamiento preliminar a los efluentes que poseen contaminantes en altas concentraciones ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). Un ejemplo de esto, es el tratamiento de los efluentes con altas concentraciones de sulfuros. Los sulfuros pueden ser fácilmente oxidados en los bombos con la adición de peróxido de hidrógeno, bisulfito de sodio o metabisulfito de sodio ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

### ***2.4.4 Residuos sólidos***

Los lodos obtenidos del tratamiento de las aguas residuales pueden ser utilizados en procesos de compostaje, digestión anaerobia y tratamiento térmico ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). Estas aplicaciones dependen de la composición de los lodos, en especial del contenido de cromo ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003).

### 3. Materiales y Métodos

En esta sección se describe la metodología para la caracterización de las aguas provenientes de las curtiembres, así como los equipos y reactivos usados. También se describe como se realizaron los experimentos a escala laboratorio y a escala piloto para el tratamiento de la mezcla única de los efluentes ácidos y básicos.

#### 3.1 Recolección de muestras

La recolección de efluentes se realizó en la tenería Ecuapiel ubicada en Ambato. Se recolectaron muestras por separado de cada uno de los efluentes de los procesos y se dividieron las muestras en efluentes básicos y efluentes ácidos. Los efluentes fueron recolectados en recipientes de cinco litros y recipientes de treinta litros, de acuerdo a las necesidades de estos efluentes durante los experimentos.

En la Tabla 5 y 6 se muestran los distintos efluentes que se tomaron en cuenta en los experimentos a escala laboratorio y escala piloto, así como también se indica el *pH* de cada uno de los efluentes.

**Tabla 5 Efluentes ácidos y pH**

<b>Efluentes Ácidos</b>	<b>pH</b>
<b>Curtido</b>	3.83
<b>1. Lavado</b>	3.28
<b>Neutralizado</b>	3.87
<b>Lavado de Neutralizado</b>	3.95
<b>Engrase</b>	3.36

**Tabla 6 Efluentes básicos y pH**

<b>Efluentes Básicos</b>	<b>pH</b>
<b>Lavado 1</b>	6.98
<b>Lavado 2</b>	7.05
<b>Lavado 3</b>	6.98
<b>Remojo</b>	6.52
<b>Pelambre</b>	12.1
<b>Lavado de pelambre</b>	12.4
<b>Lavado 1 predesencalado</b>	10.4
<b>Lavado 2 predesencalado</b>	9.8
<b>Desencalado</b>	8.6
<b>Lavado 1 post-desencalado</b>	8.5
<b>Lavado 2 post-desencalado</b>	8.5

### 3.2 Caracterización de los efluentes y mezclas

Una vez recolectadas las muestras de efluentes, parámetros como:  $DQO_{total}$ ,  $DQO_{soluble}$ ,  $SST$ ,  $ST$ ,  $SSV$ ,  $SV$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $pH$ , turbidez y conductividad fueron medidos. Para los efluentes básicos se determinó la concentración de sulfuros  $S^{2-}$  y para los efluentes ácidos se determinó la concentración de cromo  $Cr^{3+}$ .

#### 3.2.1 Reactivos

Para la caracterización de los efluentes, se utilizaron varios reactivos que se enlistan a continuación: Nitrato de plata, ftalato ácido de potasio (KHP), cloruro de hierro (III), sulfato de amonio e hierro, dicromato de potasio, distribuidos por los Laboratorios Químicos H.V.O. Ácido sulfúrico (95 – 97%), elaborado por Merck KGaA (Alemania).

Cloruro de zinc (97.1%) elaborado por J. T. Baker (Bélgica). DMP (oxalato de N,N-dimetil-p-fenildiamina) (> 99%) , elaborado por Acros Organics (Bélgica).

### ***3.2.2 Métodos Analíticos de caracterización de aguas residuales***

Para la caracterización de las aguas residuales se emplean los métodos analíticos establecidos por la American Public Health Association. A continuación se describen de manera general los distintos parámetros y la metodología para su determinación. En el Anexo 1 se puede consultar el protocolo detallado para la determinación de los distintos parámetros.

#### **3.2.2.1 Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO – 5 220 D)**

Para la determinación de la *DQO* se utilizó el método colorimétrico estándar (5 220 D) descrito en libro de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales. En el Anexo 1 se describe este método en detalle.

#### **3.2.2.2 Determinación de sulfuros (4 500 D)**

La concentración total del sulfuro disuelto en las aguas básicas de los procesos de curtido se determinó mediante el método estandarizado de azul de metileno (4 500 D), descrito en el libro de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales. En el Anexo 1 se describe este método en detalle.

#### **3.2.2.3 Determinación de cromo total (3 111 B)**

La concentración de cromo total presente en las aguas ácidas del proceso de curtido se determinó mediante el método estandarizado (3 111 B) para la determinación de metales por absorción atómica empleando llama de aire-acetileno, Este método se encuentra descrito en el libro de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales. En el Anexo 1 se describe este método en detalle.

#### **3.2.3.4 Determinación de sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV). (2 540 B)**

La determinación de los sólidos totales y volátiles se realizó de forma individual para cada una de las muestras de efluentes provenientes del proceso de curtido, así como para la mezclas de los efluentes ácidos y básicos preparadas en laboratorio. Para esto se utilizó el método de crisoles (2 540 B), descrito en el libro de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales. En el Anexo 1 se describe este método en detalle.

#### **3.2.3.5 Determinación de sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV). (2 540 D)**

La determinación de los sólidos suspendidos totales y volátiles se realizó de forma individual para cada una de las muestras de efluentes provenientes del proceso de curtido, así como para la mezclas únicas de los efluentes ácidos y básicos preparadas en laboratorio. Para esto se utilizó el método estandarizado de filtros (2540 D), descrito en el libro de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales. En el Anexo 1 se describe este método en detalle.

#### **3.2.3.6 Determinación de pH**

La determinación del *pH* se realizó utilizando el multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star. El equipo se calibró antes de su uso, con estándares de calibración de 4, 7 y 10. En el Anexo 1 se describe el método en detalle.

#### **3.2.3.7 Determinación de conductividad**

La determinación de la conductividad se realizó utilizando el multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star. El equipo se calibró antes de su uso, con un estándar de calibración de 1 413 ( $\mu S/cm$ ). En el Anexo 1 se describe el método en detalle.

### **3.2.3.8 Determinación de cloruros ( $Cl^-$ )**

La determinación de cloruros se realizó utilizando el multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star. La curva de calibración se realizó con estándares de 5, 25, 50, 75, 100 ppm. En el Anexo 1 se especifica paso a paso la determinación de mismos.

### **3.2.3.9 Determinación de nitratos ( $NO_3^-$ )**

La determinación de nitratos se realizó utilizando el multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star. La curva de calibración se realizó con estándares de 5, 25, 50, 75, 100 ppm. En el Anexo 1 se especifica paso a paso la determinación de los mismos.

### **3.2.3.10 Determinación de amonio ( $NH_4^+$ )**

La determinación de amonio se realizó utilizando el multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star. La curva de calibración se realizó con estándares de 10, 30, 50, 70, 100 ppm. En el Anexo 1 se especifica paso a paso la determinación de los mismos.

### **3.2.3.11 Determinación de turbidez**

La turbidez se midió utilizando el equipo Orion AQ 4500, que se calibra determinado la turbidez del agua destilada, que debe ser cercana a 0. En el Anexo 1 se detalla la medición de turbidez.

## **3.3 Mezcla de efluentes**

De acuerdo con el volumen de cada uno de los efluentes que se obtienen luego del proceso de curtido para una base de 2 000 kg de piel salada, se determinaron los porcentajes de aporte de cada efluente para realizar una mezcla de ácidos y una mezcla de básicos. En la Tabla 7 y 8 se muestran los volúmenes de efluentes que se producen en cada proceso y el porcentaje que aporta cada efluente a la mezcla final de ácidos y básicos.

**Tabla 7 Volumen y aporte porcentual de los efluentes ácidos**

<b>Proceso</b>	<b>Volumen de agua (<math>m^3</math>)</b>	<b>Aporte en Porcentaje (%)</b>
<b>1. Lavado</b>	2	22
<b>Neutralizado</b>	1.4	15
<b>Lavado de Neutralizado</b>	2	22
<b>Engrase</b>	3	33
<b>Curtido</b>	0.75	8

**Tabla 8 Volumen y aporte porcentual de los efluentes básicos**

<b>Proceso</b>	<b>Volumen de agua (<math>m^3</math>)</b>	<b>Aporte en Porcentaje (%)</b>
<b>Lavado 1</b>	5	20
<b>Lavado 2</b>	4	16
<b>Lavado 3</b>	4	16
<b>Remojo</b>	2	8
<b>Pelambre</b>	1.4	5.6
<b>Lavado de pelambre</b>	2	8
<b>Lavado 1 predesencalado</b>	1.5	6
<b>Lavado 2 predesencalado</b>	1.5	6
<b>Desencalado</b>	0.6	2.4
<b>Lavado 1 post-desencalado</b>	1.5	6
<b>Lavado 2 post-desencalado</b>	1.5	6

Una vez que se obtuvieron los porcentajes de aporte total de cada uno de los efluentes a las mezclas de ácidos y de básicos, se determinó de forma teórica la relación de mezcla de ácidos y básicos que debe ser tratada en el reactor de mezcla. La relación adecuada corresponde a 73% de básicos y 27% de ácidos.

### 3.4 Experimentos a escala laboratorio

Se realizaron dos experimentos usando la relación de mezcla 73/27. El reactor de mezcla consiste en una botella de vidrio de capacidad de medio litro. En la tapa de la botella se realizaron dos perforaciones para la entrada de aire y la salida de los sulfuros. La manguera de salida de sulfuros se conecta a la tapa de una segunda botella de vidrio que contiene un litro de una solución de cal de  $20 \text{ (g L}^{-1}\text{)}$ , de la tapa de la segunda botella sale una manguera que ingresa a la tapa de una tercera botella que contiene la misma solución de cal de la segunda botella.

La disposición en serie de dos botellas para la absorción de sulfuros tiene el fin de asegurar que los sulfuros no escapen al ambiente.

En ambos experimentos se trató un volumen de  $250 \text{ (ml)}$ , que corresponde a  $183 \text{ (ml)}$  de mezcla de básicos y  $68 \text{ (ml)}$  de mezcla de ácidos.

El efluente aireado se filtró utilizando botellas plásticas de medio litro con  $5 \text{ (cm)}$  de arena, la diferencia entre el volumen del efluente sin filtrar y el efluente filtrado corresponde al volumen de lodos. La filtración se realizó una hora después de finalizado cada experimento, tiempo en el cual se dejó que el hidróxido de cromo precipite. En las siguientes figuras se muestra el sistema a escala laboratorio.



**Figura 4 Experimento a escala laboratorio**

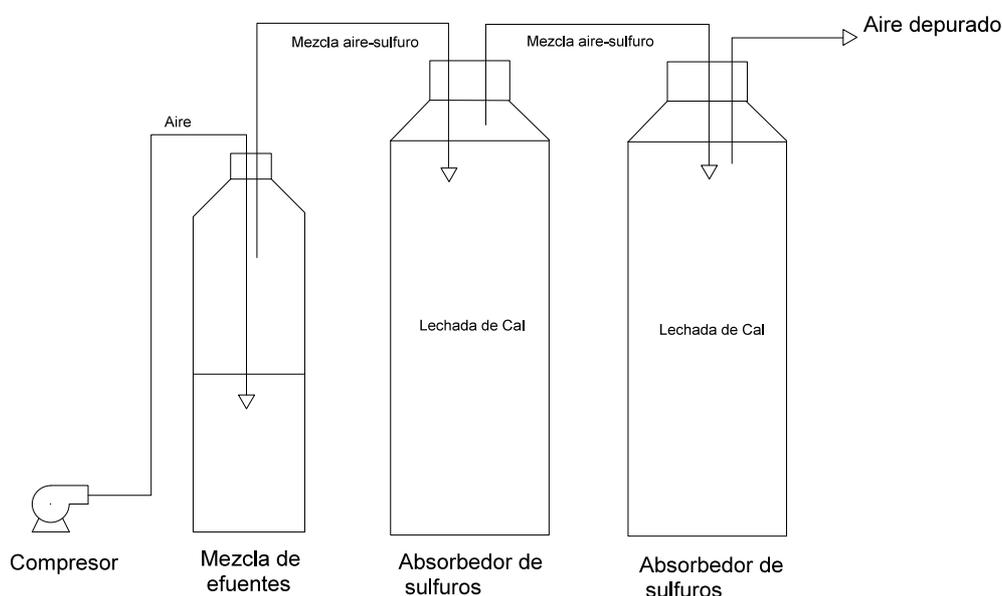


**Figura 5 Filtración del efluente tratado a escala laboratorio, determinación del volumen de lodos generados en el proceso**

La aireación de la mezcla se realizó durante una hora, a una tasa de  $394 \text{ (L h}^{-1}\text{)}$ , con un compresor marca Thomas usair de  $0.08 \text{ (HP)}$ . El  $pH$  de la mezcla se ajustó luego de media hora de tratamiento a un  $pH$  entre 6-7 usando ácido sulfúrico concentrado, se

utilizaron de 4 a 5 gotas de ácido para ajustar el  $pH$ . El ajuste de  $pH$  se realizó para asegurar la eliminación de los sulfuros.

Durante los experimentos a escala laboratorio se mantuvo el sistema hermético debido a la volatilización de los sulfuros. A continuación se presenta un esquema más detallado del sistema.



**Figura 6 Esquema general del sistema de tratamiento a escala laboratorio**

### 3.5 Experimentos a escala piloto

Se realizaron ocho experimentos a escala piloto usando un reactor de mezcla de capacidad de 3 (L), altura de 40 (cm) y diámetro de 11.5(cm). La tapa del reactor de mezcla dispone de cuatro perforaciones para mangueras delgadas de diámetro 3 (mm), que corresponde a la entrada de ácidos, básicos, aire y salida de sulfuros hacia la

columna de absorción. La base del reactor tiene una salida para una manguera de 3 (mm) que se dirige al filtro de arena.

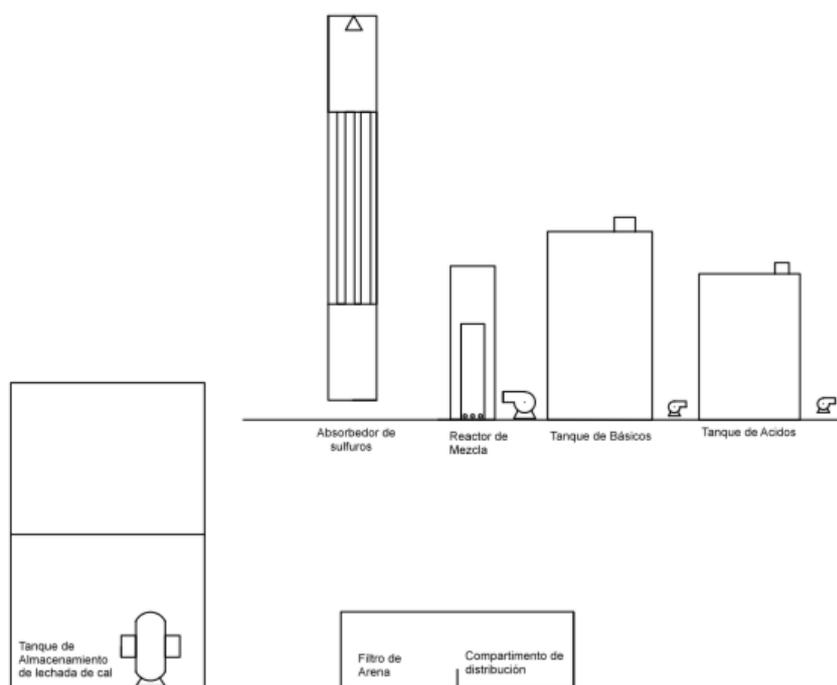
En el interior del reactor de mezcla se dispuso un cilindro central hueco de 25 (cm) de altura y diámetro 6 (cm). El cilindro, incrustado en la base, posee orificios de 1 (cm) de diámetro en el contorno, ubicados a dos centímetros de la base del mismo. Se dispusieron ocho orificios en el contorno del cilindro interno a una distancia de 1 (cm). Por el fondo del cilindro ingresan las mangueras de entrada de aire, ácidos y básicos. La finalidad de disponer del cilindro central en el reactor es para lograr una mejor mezcla de los efluentes durante el tiempo de aireación.

La columna de absorción es de 1 (m) de altura y de 12.5 (cm) de diámetro. La tapa de la columna de absorción dispone de una entrada para una manguera de 3 (mm) de diámetro para los sulfuros, una manguera de salida del gas depurado de ½ pulgada y una manguera de ½ pulgada que se conecta a una ducha metálica que distribuye la solución de 20 ( $g L^{-1}$ ) de cal. La base de la columna de absorción posee una salida para una manguera de ½ pulgada para la recirculación de la lechada de cal que se encuentra acumulada en un tanque de 200 litros de capacidad, el volumen de lechada acumulada en el tanque es de 75 litros. La recirculación de la lechada de cal se realiza con una bomba sumergible marca Truper de 900 W de potencia, capaz de distribuir un caudal de 14 000 ( $L h^{-1}$ ) y una altura máxima de 8.5 (m).

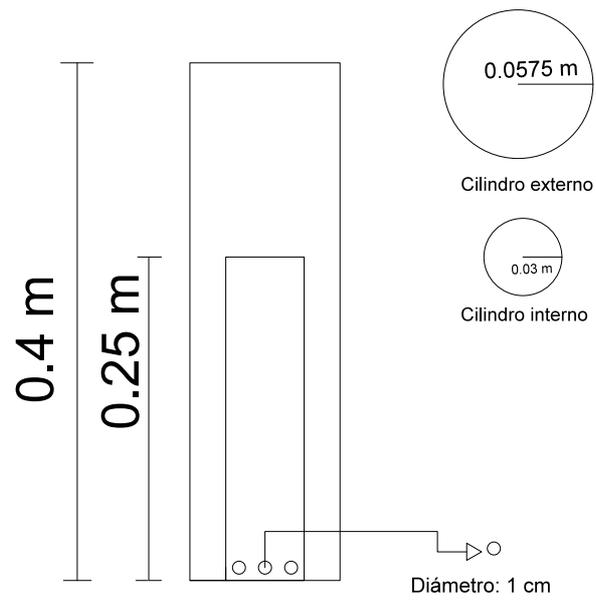
La columna de absorción consta de un empaque interior que consiste en secciones recortadas de 1 cm de largo de manguera de media pulgada. La sección del empaque esta ubicada a 25 (cm) de la base y 25 (cm) de la tapa.

El efluente no filtrado, que sale del reactor de mezcla, se acumula en un compartimento que se llena hasta rebosar de forma uniforme en el filtro de arena. Tanto el filtro de arena como el compartimento están dispuestos en una pecera de vidrio, que dispone de un orificio para una manguera de  $\frac{1}{2}$  pulgada por el cual sale el efluente filtrado. El compartimento tiene dimensiones de 20 (cm) de largo, 30 (cm) de ancho y 5 (cm) de profundidad. El filtro de arena tiene 40 (cm) de largo, 30 (cm) de ancho y 5 (cm) de profundidad.

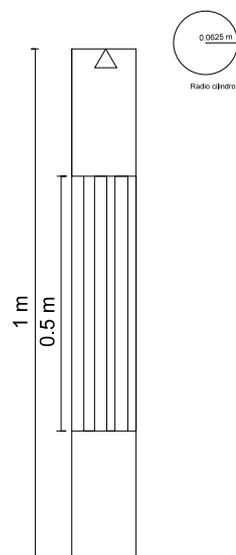
La tasa de aireación que se utilizó fue  $394 \text{ (L h}^{-1}\text{)}$ , la misma tasa de aireación que en los experimentos a escala laboratorio, utilizando el mismo compresor. En las siguientes figuras se muestra el esquema general de la planta piloto, además de un esquema con las dimensiones y las líneas de flujo.



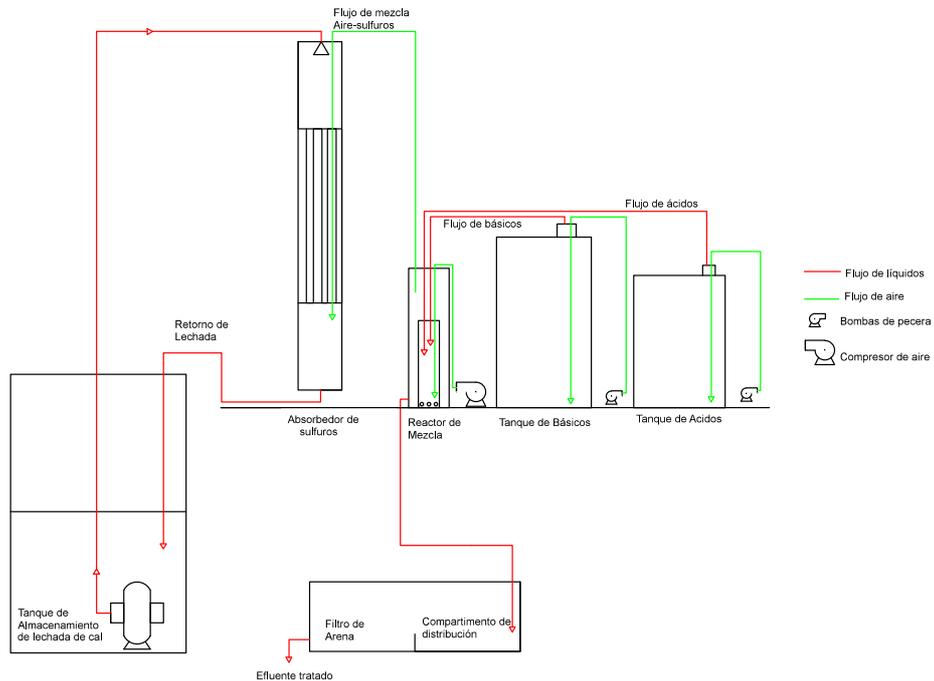
**Figura 7** Esquema general de la planta piloto



**Figura 8 Dimensiones planta piloto: Reactor de mezcla**



**Figura 9 Dimensiones planta piloto: Absorbedor**



**Figura 10 Líneas de flujo y accesorios planta piloto**

### 3.5.1 Objetivo de los experimentos a escala piloto

- Determinar que caudal de entrada al reactor mezcla presenta las mejores remociones de sulfuros y cromo para una tasa de aireación de  $394 \text{ (L h}^{-1}\text{)}$ .
- Fijar las condiciones de  $pH$  y caudal de lechada de cal.
- Recopilar datos de la absorción de sulfuros en la lechada de cal para calcular la tasa de transferencia de sulfuros  $K_L a$ , dato necesario para la elaboración del pre-diseño del absorbedor de sulfuros a escala industrial.

En base a los objetivos expuestos se realizaron los tratamientos a escala piloto.

Los primeros cuatro experimentos se realizaron con un caudal de entrada de efluentes básicos y ácidos, en proporción 73/27 respectivamente, de 50 ( $ml\ min^{-1}$ ), el quinto sexto y séptimo experimento se realizaron con un caudal de 60 ( $ml\ min^{-1}$ ) y el octavo con 50 ( $ml\ min^{-1}$ ).

En el experimento uno se intentó mantener  $pH$  entre 6-7 usando ácido sulfúrico 0.5(M). En el experimento dos los caudales se ajustaron para alcanzar un  $pH$  entre 6-7, se estima que el caudal de la mezcla de ácidos y básicos estuvo entre 50-60 ( $ml\ min^{-1}$ ).

En el experimento tres no se reguló el  $pH$ . En el experimento cuatro se reguló el  $pH$  durante la primera hora de tratamiento. A partir del quinto experimento no se reguló el  $pH$ .

A continuación se muestra una tabla de resumen de las condiciones bajo las cuales se realizaron los ocho tratamientos.

**Tabla 9 Condiciones bajo las cuales se realizaron los tratamientos a escala piloto.**

<b>Tratamiento</b>	<b>Caudal de entrada al reactor mezcla <math>ml\ min^{-1}</math></b>	<b>Tiempo de duración del tratamiento (horas)</b>	<b>pH</b>
<b>1</b>	50	3	6-7
<b>2</b>	50	1	6-7
<b>3</b>	50	4	8.1
<b>4</b>	50	4	7.8
<b>5</b>	60	4	7.1
<b>6</b>	60	4	8.2
<b>7</b>	60	4	8.2
<b>8</b>	50	5	8.1

Para regular el  $pH$  se utilizó una botella plástica con ácido sulfúrico 0.5 ( $M$ ) conectada con una manguera a la tapa del reactor de mezcla. La cantidad de ácido sulfúrico que se agregó al sistema se reguló mediante el uso de una llave de paso. Cada dos minutos se abrió la llave de paso para permitir que el ácido entrara en el sistema durante un minuto o dos dependiendo del aumento del  $pH$ .

La cantidad de ácido que entra al sistema se estimó a partir de la medición de los cambios de  $pH$  del efluente y del caudal de salida. Para el experimento cuatro se calculó la cantidad teórica de ácido que se debe agregar al reactor mezcla cada hora, se procedió a realizar los cálculos respectivos en base a la cantidad de ácido utilizada en los experimentos a escala laboratorio. Los cálculos se presentan en el Anexo 2.

Durante todos los experimentos la cantidad de mezcla en el reactor se mantuvo entre 2.7-3 ( $L h^{-1}$ ). El caudal de lechada en el absorbedor se mantuvo en 114 ( $L h^{-1}$ ).

Las muestras del efluente tratado se tomaron cada hora, exceptuando para el experimento dos que fue cada doce minutos, el experimento siete cada media hora y en el último experimento cada quince minutos.

Luego de la toma de cada muestra de efluente, se determinó el  $pH$  mediante el uso del multiparámetro Thermo Scientific Orion 5 Star. En el laboratorio se caracterizaron las muestras del efluente tratado para cada experimento.

Las muestras de la lechada de cal se tomaron siguiendo el mismo sistema que para el efluente tratado; sin embargo, se tomó una muestra de la lechada de cal acumulada en el

tanque y una muestra de la lechada de cal que sale de la manguera ubicada en la parte inferior de la columna de absorción. Todas las muestras se recolectaron en envases plásticos. Tanto en las muestras de entrada como de salida de lechada del absorbedor, se determinó la concentración de sulfuro  $S^{2-}$ .

Los resultados obtenidos a partir de los experimentos en la planta piloto son la base para el pre-diseño de la planta de tratamiento de aguas a nivel industrial. El diseño de la planta se muestra en la sección de resultados, donde también se incluyen las ecuaciones y cálculos correspondientes.

### **3.6 Pre-diseño de una planta a nivel industrial**

#### ***3.6.1 Diseño de tanques de almacenamiento de ácidos y básicos***

Para el diseño de los tanques de almacenamiento se determinó el volumen de efluentes ácidos y básicos que se generan en la producción de 250 pieles por semana. Con este dato se determinaron las dimensiones de los tanques de almacenamiento tomando en cuenta el terreno disponible para tal fin.

#### ***3.6.2 Diseño reactor mezcla***

Par el diseño del reactor mezcla se tomó en cuenta el volumen total de efluentes que se generan en un mes para una producción de mil cueros enteros. Se consideró que la planta de tratamiento debe funcionar durante ocho horas al día y cinco días por semana, con estos datos se determinó el caudal de entrada de la mezcla al reactor. Con el dato de caudal se buscó en el mercado un tanque que cumpla con estas características.

#### ***3.6.3 Diseño de absorbedor***

Para el diseño del absorbedor se utilizó el  $K_L a$  obtenido en los experimentos a escala laboratorio, con este valor se determinó la altura de las unidades de transferencia  $HTU$ .

Para la determinación de las unidades de transferencia  $NTU$  se calculó la constante de Henry de forma gráfica utilizando los datos del equilibrio de gas sulfhídrico entre la fase gaseosa y líquida del estudio realizado por (Guamaquispe & Peñafiel, 1998), con el valor de la constante de Henry se calculó la concentración de gas sulfhídrico en la fase gaseosa y finalmente  $NTU$ . Hay que mencionar que para el factor de Stripping ( $R$ ) se tomó un valor típico de 6.

Con los datos de  $NTU$  y  $HTU$  se determinó la altura del empaque del absorbedor, con este valor se buscó en el mercado un tanque que cumpla con esta característica.

#### ***3.6.4 Diseño de tanque de almacenamiento de lechada***

Durante los experimentos a escala piloto se determinó la máxima concentración de sulfuros detectada en la mezcla, con esta concentración y con la cantidad de sulfuro de sodio que se agrega durante el proceso de producción se calculan las dimensiones del tanque de almacenamiento de lechada. En el Anexo 5 se muestra el detalle del cálculo.

#### ***3.6.5 Diseño del filtro prensa***

Para el diseño del filtro prensa se considera el volumen de lodos que se genera en el proceso, este dato se obtiene de los experimentos a escala laboratorio. Con este dato y con los datos de desempeño típicos de un filtro prensa, que se encuentran en la Tabla 14-43 del libro Wastewater Engineering, se calcula la tasa de producción semanal de lodo, requerimientos diarios de procesamiento de sólidos secos, tamaño de las correas del filtro, tasa de flujo del filtrado, ecuación de balance de sólidos y el porcentaje de eficiencia de captura de sólidos. En el Anexo 8 se muestra el detalle del cálculo.

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1 Caracterización de los efluentes ácidos y básicos provenientes del proceso de curtido de pieles

La caracterización de los efluentes se realizó de acuerdo a los métodos estandarizados descritos en la sección de materiales y métodos. Los resultados de los parámetros medidos se muestran a continuación.

#### 4.1.1 Caracterización de efluentes básicos

**Tabla 10 Caracterización de los efluentes básicos**

Parámetros medidos	Lavado1	Lavado2	Lavado 3	Remojo	Pelambre	Lavado de pelambre	Lavado 1 predesencalado	Lavado 1 predesencalado	Desencalado	Lavado 1 post-desencalado	Lavado 2 post-desencalado
$DQO_t$ $mg L^{-1}$	6015	1540	1190	5365	30950	7265	3340	2690	9825	3015	1165
$DQO_s$ $mg L^{-1}$	4113	1463	725	4325	22250	3788	2075	2025	5500	2200	613
$SST$ $mg L^{-1}$	1647	867	587	913	3053	1233	420	260	1447	327	140
$SSV$ $mg L^{-1}$	420	267	273	573	1993	733	320	240	640	220	120
$ST$ $mg L^{-1}$	50087	23033	17087	21987	29667	9813	3787	3173	15213	4500	1700
$SV$ $mg L^{-1}$	1213	800	893	1933	9347	2340	1533	1307	7847	1900	580
$pH$	6.9	7.05	6.9	6.5	12.1	12.4	10.4	9.8	8.6	8.5	8.5
Cond $mS cm^{-1}$	82	41	30	37	32	10	4	3	26	10	5
Turb NTU	1135	416	324	1164	3185	3495	884	1082	3821	638	151
$S^{2-}$ $mg L^{-1}$	37	215	118	119	332	239	134	158	200	129	186
$Cl^-$ $mg L^{-1}$	18938	7451	2936	8090	564	796	522	718	743	710	372
$NO_3^-$ $mg L^{-1}$	486	596	304	470	751	355	62	59	323	74	56
$NH_4^+$ $mg L^{-1}$	719	628	532	625	862	387	689	706	6619	3199	2472

La mayor concentración de *DQO* se presenta en los efluentes de pelambre, con un promedio de 30 950 ( $mg L^{-1}$ ). Se conoce que el proceso de pelambre aporta con un 80% a la concentración total de la *DQO*, este porcentaje es atribuido al pelo, proteínas y productos de degradación (Alzate & Tobón, 2004). En un estudio previo realizado por Cerón (2011), se caracterizaron los efluentes de la misma industria de curtido y se encontró que la concentración de *DQO* del pelambre es de 41 919 ( $mg L^{-1}$ ). La variación de la *DQO* del pelambre de este estudio con respecto al anterior se debe a algunos factores como: al proceso de la toma de muestra, las características específicas del lote de producción y el control de químicos.

En un estudio realizado por Cury (2004) se determinó que el agua de pelambre posee una *DQO* de 30 000 ( $mg L^{-1}$ ), lo cual es coherente con los resultados de este estudio. En el mismo estudio se determinó la *DQO* de los efluentes de remojo y desenchalado que corresponde a 5 000 y 8 000 ( $mg L^{-1}$ ) respectivamente, lo que corrobora los resultados obtenidos durante la caracterización de efluentes de remojo y desenchalado del presente estudio con concentraciones de *DQO* de 5 365 y 9 825 ( $mg L^{-1}$ ).

La concentración obtenida en el estudio para los *SST* en el efluente de pelambre es de 3 053 ( $mg L^{-1}$ ), valor que puede ser atribuido a la eliminación del pelo presente en las pieles (Duque, 2007).

La mayor concentración de sulfuros fue medida en el efluente de pelambre. Durante este proceso se añade sulfuro de sodio, como agente depilante (Duque, 2007). En el estudio realizado por Cerón (2011) se determinó una concentración de sulfuros de 377 ( $mg L^{-1}$ ), valor muy cercano al obtenido en el actual estudio que es de 332

( $mg L^{-1}$ ). La segunda contribución de sulfuros, corresponde al lavado siguiente al proceso de pelambre.

En la mayoría de estudios consultados se encuentra que la concentración de sulfuros en el efluente de pelambre es mucho mayor, con concentraciones reportadas de 2 258 ( $mg L^{-1}$ ) (Muñoz, s.f), 2 670 (Tunay, Orhon, & Kabdasli, 1994). Esta diferencia de valores, entre lo reportado en la literatura y los valores del presente estudio, se atribuye al control de químicos que se añaden en el proceso. En la tenería Ecuapiel durante el proceso de pelambre se añade un compuesto conocido como Quimanpel 500 que es un depilante ecológico que reduce la necesidad de cantidades elevadas de sulfuro de sodio (Química Ancel S.A, s.f). Como se mencionó antes, en la industria del curtido no se sigue un procedimiento idéntico y el control de las cantidades de reactivos que se añaden al proceso no es necesariamente el mismo.

El primer lavado presenta el mayor valor de conductividad, debido a que en este se disuelve la sal presente en las pieles deshidratadas. Este resultado es coherente con la concentración de cloruros en el primer lavado que corresponde al aporte más significativo de la concentración total de dichos iones de 18 938 ( $mg L^{-1}$ ). El segundo aporte significativo de cloruros corresponde al proceso de remojo (ANAM, MEF, CINSET, s.f), en este estudio la concentración de cloruros en las aguas de remojo corresponde a un valor de 8 090 ( $mg L^{-1}$ ) y en el estudio previo a este la concentración de cloruros en las aguas de remojo es de 9 891 ( $mg L^{-1}$ ). Con todo lo anterior, se puede concluir que los resultados de la conductividad son los esperados.

La concentración de amonio en las aguas de desencalado, que es de 6 619 ( $mg L^{-1}$ ), se atribuye al uso de sulfato de amonio durante esta etapa del proceso (Comisión Nacional

del Medio Ambiente-Región Metropolitana , 1999). Valores encontrados en literatura indican que el proceso de desenchalado posee lo más altos contenidos de nitrógeno amoniacal ( $NH_3 - N$ ) con 3 800 ( $mg L^{-1}$ ) (Tunay, Orhon, & Kabdasli, 1994). Para corroborar el valor de amonio obtenido en las aguas de desenchalado se calculó la concentración teórica de este ion, usando los datos de la cantidad de sulfato de amonio y agua que se usa en el proceso de la tenería Ecuapiel, con estos datos se obtuvo que la concentración teórica de amonio es de 4 091 ( $mg L^{-1}$ ), esto indica que posiblemente se este agregando mayor cantidad de sulfato de amonio de lo reportado en la hoja de procesos.

#### ***4.1.2 Caracterización de efluentes ácidos***

A continuación se presenta la tabla de resultados de la caracterización de los efluentes ácidos.

Tabla 11 Caracterización de efluentes ácidos

Parámetros medidos	1. Lavado	Neutralizado	Lavado de Neutralizado	Engrase	Curtido
$DQO_t$ $mg L^{-1}$	850	6000	2320	5760	5200
$DQO_s$ $mg L^{-1}$	777	4997	2130	5350	2750
$SST$ $mg L^{-1}$	368	332	196	936	1420
$SSV$ $mg L^{-1}$	306	294	82	696	420
$ST$ $mg L^{-1}$	5692	20726	7840	11656	59067
$SV$ $mg L^{-1}$	778	3740	1430	2934	4713
$pH$	3.28	3.87	3.95	3.36	3.83
Cond $mS cm^{-1}$	9.92	21.44	9.76	12.59	66
Turbidez $NTU$	74	533	273	492	239
$Cl^-$ $mg L^{-1}$	4576	4794	2537	1814	13126
$NO_3^-$ $mg L^{-1}$	54	868	599	693	527
$NH_4^+$ $mg L^{-1}$	172	229	62	55	771
$Cr^{3+}$ $mg L^{-1}$	0.14	160	46	0.380	1810

La mayor  $DQO$  de las aguas ácidas se presenta en las aguas del proceso de neutralizado, durante este proceso se añaden agentes desacidulantes, que eliminan los ácidos libres, como formiato de sodio que es un compuesto orgánico. El valor promedio medido en este efluente es de 6 000 ( $mg L^{-1}$ ). En el estudio realizado por Guamaquispe et al. (1998), la  $DQO$  de este efluente es de 476 ( $mg L^{-1}$ ) y en el estudio de Tunay et al. (1994), la concentración de  $DQO$  es de 2 040 ( $mg L^{-1}$ ). La variación de este parámetro, con respecto al presente estudio, se puede atribuir a las características de las aguas y al control de químicos en esta fase del proceso.

El efluente de engrase también presentan un valor elevado de *DQO* con 5 760 ( $mgL^{-1}$ ), que se debe a que durante el engrase se añaden a las pieles aceites naturales o sintéticos que lubrican las mismas y terminan como parte de las aguas residuales (Instituto Nacional de Ecología , 1999).

El efluente del proceso de curtido tiene una *DQO* de 5 200 ( $mgL^{-1}$ ) . Dentro de la bibliografía disponible se encuentran estudios que reportan valores de *DQO* de 2 940 (Guamaquispe & Peñafiel, 1998), 18 408 (Cerón, 2011) y 2 900 (Tunay, Orhon, & Kabdasli, 1994). Las variaciones que existen entre estos valores se deben principalmente a las características de las aguas. Sin embargo, la diferencia entre la concentración medida en este estudio y en el estudio anterior a este, con las mismas aguas, es muy significativa más de un 71%, lo que únicamente se puede atribuir a errores analíticos y de precisión de equipos.

El efluente de curtido presenta la mayor concentración promedio de *SST* de 1 420 ( $mg L^{-1}$ ). Este valor es comparable con los obtenidos por Cerón (2001) que indican un valor de 1 673 ( $mg L^{-1}$ ). En un estudio realizado en Argentina y abalado por la Secretaria de Ambiente y el Ministerio de Economía de ese país, se indica que los *SST* del proceso de curtido están en un rango entre 5-10 ( $kg t^{-1}$ ) (BLC, 2005). Para este estudio se determinó un valor de 5.25 ( $kg t^{-1}$ ), por lo cual se encuentra dentro del rango propuesto por el estudio argentino.

En cuanto a la concentración de cromo en el efluente de curtido se presenta un valor de 1 810 ( $mg L^{-1}$ ), esta concentración es acorde con algunos estudios realizados; por ejemplo, Guamaquispe et al. (1998) reportan en su estudio concentraciones de 1 600 ( $mg L^{-1}$ ). Tunay et al. (1994) reportan 1 990 ( $mg L^{-1}$ ) para un estudio realizado en

dos plantas de tratamiento de aguas residuales de curtido. En el estudio argentino de impactos ambientales de la industria curtidora se mencionan concentraciones de cromo entre 2-5 ( $kg t^{-1}$ ), este estudio reporta concentraciones de 7 ( $kg t^{-1}$ ), con todo y esto, el valor medido en este estudio no se aleja significativamente del rango propuesto.

Concentraciones elevadas de iones amonio y cloruro se detectan en el efluente de curtido. Por un lado, los cloruros están presentes en concentraciones de 13 126 ( $mg L^{-1}$ ), debido a la sal y cloruro de amonio que se usan en el proceso (Reyes, Lobo, & Feher, 2009). Por otro, la concentración de amonio en el agua es de 771 ( $mg L^{-1}$ ), en el estudio de Tunay et al, se corroboran estos resultados ya que se presentan valores de amonio de 670 ( $mg L^{-1}$ ).

#### **4.2 Caracterización de las mezclas de ácidos y básicos**

Las mezclas de ácidos y básicos se prepararon de acuerdo a las proporciones en volumen que se indican en la Tabla 7 y 8. La caracterización de las mezclas se realizó de acuerdo a los métodos estandarizados descritos en la sección de materiales y métodos.

Tabla 12 Caracterización de las mezclas de ácidos y básicos

Parámetro	Mezcla de básicos	Mezcla de ácidos
$DQO_t$ $mg L^{-1}$	4488	3202
$DQO_s$ $mg L^{-1}$	3808	2702
$SST$ $mg L^{-1}$	1158	540
$SSV$ $mg L^{-1}$	638	458
$ST$ $mg L^{-1}$	22544	16896
$SV$ $mg L^{-1}$	1396	4674
$pH$	9.25	3.68
Conductividad $mS cm^{-1}$	33.1	18.1
Turbidez $NTU$	837	764
$S^{2-}$ $mg L^{-1}$	123	-
$Cl^{-}$ $mg L^{-1}$	20157	5178
$NO_3^{-}$ $mg L^{-1}$	449	487
$NH_4^{+}$ $mg L^{-1}$	785	208
$Cr^{3+}$ $mg L^{-1}$	-	83

La caracterización de las mezclas de ácidos y básicos se realizó con la finalidad de tener una idea de la medida de los distintos parámetros de calidad y además para poder calcular mediante balance el valor de los parámetros que resulta de la mezcla en proporción 73/27 de básicos y ácidos en el reactor. Adicionalmente, para calcular los porcentajes de remoción, una vez obtenidos los resultados de la caracterización del efluente tratado.

### 4.3 Experimentos a escala laboratorio

Los experimentos a escala laboratorio se realizaron con una mezcla de 183 (mL) de básicos y 67 (mL) de ácidos, durante una hora de aireación. Los valores de los distintos parámetros de caracterización se determinaron mediante balance utilizando los valores obtenidos en la caracterización de la mezcla de ácidos y básicos; únicamente el valor del  $pH$  se determinó de forma experimental en la primera mezcla en proporción 73/27 que se realizó. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 13 Resultados obtenidos durante los experimentos a escala laboratorio**

Parámetro	Antes del tratamiento	Después del tratamiento	Porcentajes de remoción (%)	Después del tratamiento	Porcentajes de remoción (%)
		Experimento 1		Experimento 2	
$DQO_t$ $mg L^{-1}$	4143	2425	42	2325	44
$DQO_s$ $mg L^{-1}$	3512	1850	47	2025	42
$SST$ $mg L^{-1}$	992	300	70	228	77
$pH$	6.28	7.28	-	7.52	-
Conductividad $mS cm^{-1}$	26	25	-	25	-
Turbidez $NTU$	801	199	75	127	84
$S^{2-}$ $mg L^{-1}$	120	n/d*	100	n/d*	100
$Cl^{-}$ $mg L^{-1}$	16843	8337	-	8387	-
$NO_3^{-}$ $mg L^{-1}$	459	158	-	146	-
$NH_4^{+}$ $mg L^{-1}$	629	346	45	357	43
$Cr^{3+}$ $mg L^{-1}$	64	6	91	5	92

\*n/d: no detectable

Como primera observación, se debe decir que el porcentaje de remoción de cromo a  $pH$  entre 7.28 – 7.52 supera el 90%. En relación a esto, el documento de referencia de

mejores prácticas ambientales de la unión europea, establece que en la precipitación de cromo, como hidróxido, se alcanza eficiencias de entre 95-99.9% ( Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2003). Cabe señalar que el sistema propuesto en este estudio busca precipitar el cromo únicamente con el control del  $pH$ , al mezclar los efluentes ácidos y básicos en proporciones adecuadas, sin añadir nuevos compuestos en el sistema. Con relación a esto, en un estudio realizado por Sproul. et al. (1966) se determinó la eliminación del cromo únicamente con el control del  $pH$ . Es así que, a  $pH$  8 se muestran remociones de cromo de hasta un 88%. De lo anterior podemos concluir que, únicamente con el control del  $pH$  se pueden conseguir remociones significativas de cromo como las obtenidas en los tratamiento de laboratorio.

La legislación ambiental del Ecuador no establece límite de descarga de  $Cr^{3+}$ ; sin embargo, los resultados obtenidos muestran una eficiencia de remoción importante que resulta en concentraciones finales de cromo de  $6 (mg L^{-1})$ . De lo anterior, se puede deducir que el filtro de arena utilizado luego del proceso de mezcla y aireación funciona para la retención de sólidos.

La remoción de la  $DQO$  y de los  $SST$  en el sistema de tratamiento a escala laboratorio corresponde a un porcentaje de alrededor del 40 y 70% respectivamente. Artiga. (2005) indica que la oxidación de sulfuros con aireación contribuye a la disminución de la  $DQO$  en un 10%. Adicionalmente, luego del proceso se filtró la muestra tratada en un filtro de arena; en consecuencia, una fracción de los sólidos suspendidos totales se quedaron atrapados en el filtro. La remoción de la turbidez corresponde a un porcentaje entre 75-85%, en el estudio de Cerón (2011) , se lograron porcentajes de remoción de

turbidez de 98% que corresponde únicamente a la mezcla del efluente de pelambre y curtido.

La disminución del  $NH_4^+$  de 45 y 43% respectivamente, se debe a que a  $pH$  ligeramente básico se puede eliminar una fracción de este ion en forma de amoníaco  $NH_3$ .

Con respecto a los sulfuros, la medición inicial corresponde a  $120 (mg L^{-1})$ , luego del proceso de aireación y filtración no se detectó la presencia de sulfuros en el efluente. En el primer tratamiento, la lechada de cal presentó una concentración de sulfuros de  $29 (mg L^{-1})$  en el segundo tratamiento de  $26 (mg L^{-1})$ . La remoción de sulfuros fue de un 100%; sin embargo, la absorción de los sulfuros en la lechada fue de 97% para el primer tratamiento y de 87% para el segundo. Las pérdidas en el ambiente fueron de un 3-13%, lo que se puede atribuir a que el sistema presentaba fugas en las tapas de los reactores y en las conexiones de las mangueras. En un estudio realizado por Schneider et, al. (s.f) utilizando distintas soluciones para absorber los sulfuros y a un  $pH$  de trabajo de entre 3.5 – 4.5 se lograron porcentajes de absorción entre el 80 – 92%, siendo el hidróxido de calcio la solución de absorción más efectiva (Schneider, Flores, & Guala, s.f). En el estudio realizado por Sayers y Langlais (1977) se determinó una eficiencia de remoción de sulfuros del 100% a  $pH$  entre 5 -5.5 con una recuperación del 98% de los sulfuros en una mezcla de hidróxido de sodio al 60%. De lo anterior se puede concluir que, las condiciones de operación marcan una diferencia importante en los resultados obtenidos; además, se puede observar que pequeñas pérdidas de sulfuro en el ambiente son un resultado común en todos los estudios, debido a las fugas presentes en los sistemas de remoción.

El *pH* bajo el cual se desarrollaron los experimentos a escala laboratorio no fueron tan bajos como en los estudios mencionados; sin embargo, en un estudio realizado por Sproul et al. (1996) se muestra que a un *pH* de 8 se pueden lograr remociones de sulfuros de entre un 47 – 94%. Con esto podemos corroborar que el rango de *pH* elegido entre 6-7.5 es adecuado.

El volumen de lodos producidos durante el proceso fue de 41 (*mL*) para el primer tratamiento y de 37 (*mL*) para el segundo, esto corresponde a un 16 y 14 % del volumen inicial.

#### 4.4 Experimentos a escala piloto

En esta sección se presentan los resultados de los experimentos a escala piloto, las condiciones bajo las cuales se realizaron los experimentos se indican a continuación.

**Tabla 14 Condiciones bajo las cuales se realizaron los tratamientos a escala piloto**

<b>Tratamiento</b>	<b>Caudal de entrada al reactor mezcla <i>ml min</i><sup>-1</sup></b>	<b>Tiempo de duración del tratamiento (horas)</b>	<b>pH</b>
<b>1</b>	50	3	6-7
<b>2</b>	50	1	6-7
<b>3</b>	50	4	8.1
<b>4</b>	50	4	7.8
<b>5</b>	60	4	7.1
<b>6</b>	60	4	8.2
<b>7</b>	60	4	8.2
<b>8</b>	50	5	8.1

Como ya se mencionó anteriormente el caudal de entrada de aire al reactor mezcla fue de 394 ( $L h^{-1}$ ) y el caudal de lechada en el absorbedor fue de 114 ( $L h^{-1}$ ).

En la siguiente tabla de resumen se muestran todos los resultados obtenidos durante los distintos tratamientos. Estos resultados son un promedio de los resultados obtenidos de las muestras tomadas en los distintos intervalos de tiempo para cada tratamiento.

**Tabla 15 Resumen de los resultados obtenidos durante los experimentos a escala piloto con caudales entre 50-60 ( $ml\ min^{-1}$ )**

Parámetros	Experimentos a escala piloto <sup>1</sup>															
	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		Experimento 4		Experimento 5		Experimento 6		Experimento 7		Experimento 8	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
$DQO_t$ $mg\ L^{-1}$	4004	2540	6522	4119	5753	4592	6136	3856	6556	3506	6385	3508	6385	3543	5753	4275
$DQO_s$ $mg\ L^{-1}$	2493	2536	5158	3202	4980	4049	4521	3452	5548	3215	5392	2952	5392	2622	4356	3372
$DQO_p$ $mg\ L^{-1}$	1511	4	1364	917	773	543	1615	404	1008	291	993	556	993	921	1397	903
$SST^2$ $mg\ L^{-1}$	1670	508	775	2599	1139	440	1139	618	1139	598	-	-	-	-	-	-
$pH$	7.3	7.2	7.3	6.2	7.3	8.1	7.3	7.8	7.3	7.1	7.3	8.2	7.3	8.2	7.3	8.1
Conductividad $mS\ cm^{-1}$	26	28	26	17	26	20	26	23	26	23	26	25	26	25	26	20
Turbidez $NTU$	801	257	801	2040	801	397	801	430	801	418	801	417	801	417	801	397
$S^{2-3}$ $mg\ L^{-1}$	18	-	141	-	137	-	137	-	293	-	89	18	39	21	100	4
$Cl^-$ $mg\ L^{-1}$	9185	8831	12330	6025	12330	12927	7039	6698	7039	6698	7039	6514	7039	6514	12330	12927
$NO_3^-$ $mg\ L^{-1}$	68	99	328	172	328	237	430	327	430	327	430	362	430	362	328	237
$NH_4^+$ $mg\ L^{-1}$	74	62	404	383	404	364	249	287	249	276	249	257	249	235	404	364
$Cr^{3+}$ $mg\ L^{-1}$	-	-	65	57	83	12	99	19	83	26	84	25	101	32	123	25

<sup>1</sup> Todos los valores iniciales que se reportan en la Tabla 15 se calcularon mediante balance usando los datos de la caracterización de la mezcla de ácidos y básicos antes que se realizó para cada experimento.

<sup>2</sup> A partir del experimento nueve, no se determina los SST.

<sup>3</sup> La concentración de sulfuros, a partir del experimento siete, se determinó preparando estándares de sulfuro, con sulfato de sodio para cada medición. Un ejemplo de la curva de calibración para la determinación de sulfuros del experimento siete se muestra en el Anexo 3

La *DQO* de las mezclas antes del tratamiento de todos los efluentes en proporción 73% efluentes básicos y 27% efluentes ácidos, varía entre 4 004 – 6 552 ( $mg L^{-1}$ ). En un estudio realizado por Kongjao et al. (2008) se reporta valores de *DQO* finales de las aguas residuales de curtiembre entre 4 100 – 6 700 ( $mg L^{-1}$ ); acorde a este resultado, Thanigavel (2004) reporta *DQO* de 5650 ( $mg L^{-1}$ ). Ambos estudios guardan estrecha relación con los resultados obtenidos de forma teórica, a partir de la caracterización de las mezclas de ácidos y básicos.

Los *SST* oscilan entre 775-1670 ( $mg L^{-1}$ ), estos resultados están acordes a los encontrados por Orhon et al. (2000) que reportan resultados de 915 ( $mg L^{-1}$ ); así como Ram et al. (1999) que reportan *SST* de 1147 ( $mg L^{-1}$ ). Nuevamente, los rangos medidos para *SST* en el presente estudio están acordes con otras investigaciones.

Los valores representativos de la concentración de sulfuros en la mezcla antes del tratamiento, se encuentran entre 89 – 293 ( $mg L^{-1}$ ). En la literatura se pueden encontrar varios estudios que muestran concentraciones que se encuentran en los rangos de este estudio. Por ejemplo, Orhon et al. (2000) reporta concentraciones de sulfuros de 35.8 ( $mg L^{-1}$ ) y Szpyrkowicz et al. (2005) reporta concentraciones de 286 ( $mg L^{-1}$ ).

La concentración de cloruros se encuentra entre 7 039 – 12 330 ( $mg L^{-1}$ ). Estudios de caracterización de aguas de tenerías muestran concentraciones de cloruros entre 13 300 – 19 700 ( $mg L^{-1}$ ) (Kongjao, Damronglerd, & Humson, 2008) y 6 810 ( $mg L^{-1}$ ) (Leta, Assefa, Gumaelius, & Dalhammar, 2004).

Finalmente la concentración de cromo en la mezcla antes del tratamiento, que comprende ácidos y básicos, varía entre 65 – 101 ( $mg L^{-1}$ ). La mayoría de los estudios consultados reportan concentraciones de cromo menores a los valores medidos; sin embargo, en el estudio realizado por Ganesh et al. (2006) se establece que los rangos típicos de concentración de cromo se encuentran entre 40-150 ( $mg L^{-1}$ ). Además en el estudio de Ram et al. (1999) se reportan concentraciones de 83 ( $mg L^{-1}$ ). Este último valor, corresponde a las mismas concentraciones de cromo inicial medido en tres de los siete experimentos.

A continuación se presentan los porcentajes de remoción de los distintos parámetros medidos, para cada uno de los tratamientos.

Debo mencionar que, no se consideran porcentajes de remoción para la conductividad, turbidez, cloruros, nitrato y amonio. El tratamiento propuesto no está diseñado para la remoción de ninguno de estos parámetros.

Los porcentajes de remoción de sulfuros, se pueden ver en los experimentos 6, 7 y 8.

La absorción de los sulfuros en la lechada se presenta más adelante, una vez realizado el balance de masas en todo el sistema.

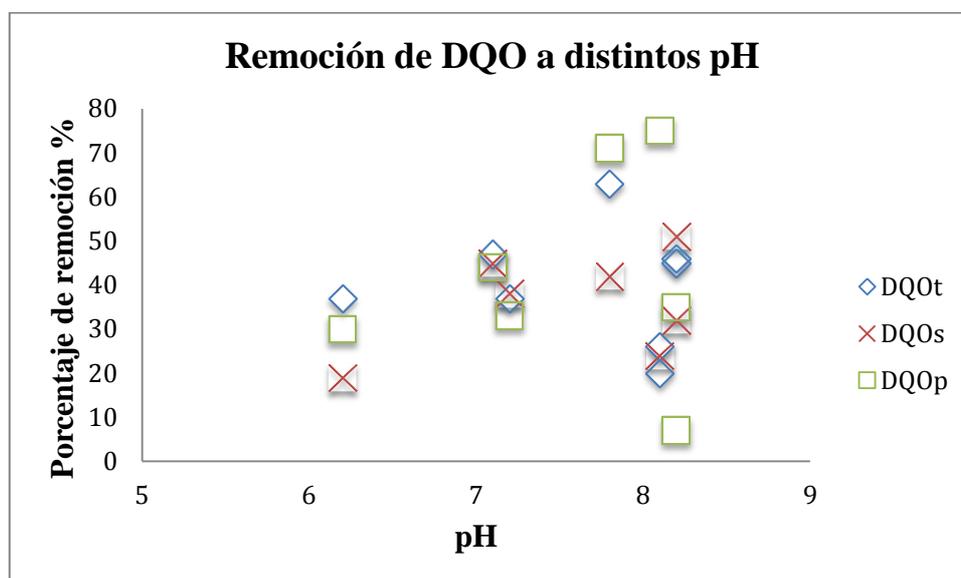
**Tabla 16 Porcentajes de remoción de los parámetros de caracterización medidos para los experimentos a escala piloto entre 50-60 ml/min**

Porcentajes de remoción (%)								
Parámetros	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	Experimento 6	Experimento 7	Experimento 8
$DQO_t$ $mg L^{-1}$	37	37	20	63	47	45	46	26
$DQO_s$ $mg L^{-1}$	-	38	19	24	42	45	51	32
$DQO_p$ $mg L^{-1}$	-	33	30	75	71	44	7	35
$SST$ $mg L^{-1}$	70	-	61	46	47	-	-	-
$S^{2-}$ $mg L^{-1}$	-	-	-	-	-	85	46	96
$Cr^{3+4}$ $mg L^{-1}$	-	12	86	81	69	70	68	80

La remoción de la  $DQO_{total}$  se encuentra entre un 20 – 63 %, de la  $DQO_{soluble}$  entre 19-51% y de la  $DQO_{particulada}$  entre 7 -75%. Los porcentajes de remoción de la  $DQO_{soluble}$  son, en parte, producto de la liberación del ácido sulfhídrico; adicionalmente, pudo existir precipitación de materia orgánica (Sproul, Atkins, & Woodard, 1966). Eliminando los dos valores de remoción más bajos y el más alto tenemos que, los porcentajes de remoción de  $DQO_{total}$  varían en un rango entre 37-47% para cinco de los ocho experimentos. En el estudio de Mijaylova et al. (s.f) se menciona que la remoción de cromo mediante precipitación contribuye a la eliminación de la  $DQO_{total}$  en un 50%, este resultado es cercano a los resultados obtenidos en el actual estudio. Los mayores porcentajes de remoción de  $DQO$ , particulada, soluble y

<sup>4</sup> La concentración de cromo del experimento uno no se determinó.

total, se alcanzan a  $pH$  alrededor de 8, a continuación se muestra una gráfica que ilustra mejor este hecho.



**Figura 11 Porcentajes de remoción de DQO a distintos pH**

El porcentaje promedio de remoción de  $DQO$  es bajo, debido a que en solución se encuentran las proteínas, que precipitan a  $pH$  menor a 5, una acidificación de los efluentes resultaría en porcentajes de remoción de los  $SST$  del 80% y de la  $DQO$  de un 60% (Sayers & Langlais, 1977). Sin embargo, no permitiría la precipitación del cromo trivalente como hidróxido.

En lo que se refiere a los porcentajes de remoción de  $SST$ , se reportan en bibliografía, en un 80% para procesos de precipitación de cromo por neutralización (Mijaylova, López, Cardoso, & Ramirez, s.f). El actual estudio reporta porcentajes de remoción entre 46 y 70%, siendo el experimento uno y tres los que mejores resultaron presentaron. Las remociones significativas de los  $SST$  se atribuyen a la precipitación del cromo como hidróxido que durante el proceso arrastra consigo partículas suspendidas en el agua residual, este hecho también contribuye a la remoción significativa de la  $DQO_{particulada}$ . Durante los tratamientos se observó que la arena utilizada en el filtro

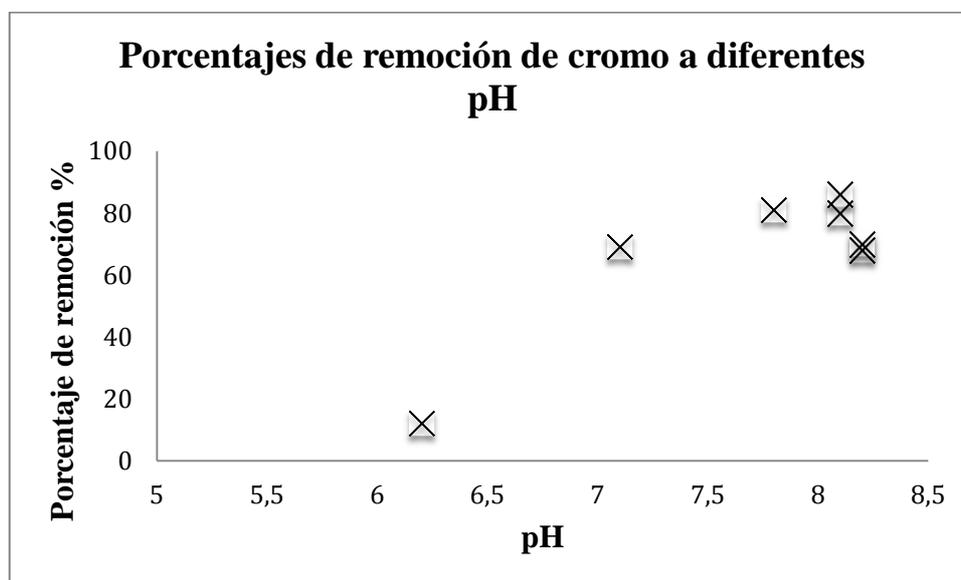
se componía de partículas de tamaño variado, las más pequeñas salían junto con el efluente tratado y se podían observar claramente en los filtros utilizados para medir los SST. Con esto se puede concluir que, la composición de la arena aportó al aumento de los SST del efluente tratado y disminuyó el porcentaje de remoción de los sólidos.

Se conoce por literatura que los sulfuros se remueven en su totalidad a  $pH$  entre 5 -5.5 (Sayers & Langlais, 1977); no obstante, el  $pH$  de los tratamientos fue de alrededor de 8 y los porcentajes de remoción de sulfuros oscilaron desde 46 – 96 % . A pesar de que el  $pH$  no se ajusta a lo recomendado por la literatura no impide que el sistema funcione, en el estudio realizado por Sproul et al. (1996) se determinó la remoción de sulfuros únicamente con un ajuste de  $pH$  de los efluentes a 8, sin el uso de un catalizador, y se obtuvieron remociones entre un 47-94%. La mayor eficiencia de este estudio con respecto a los de Sproul recae en el uso de un sistema de aireación para promover la remoción de los sulfuros.

El  $H_2S$  es un ácido diprótico que se presenta en distintas especies en equilibrio dependiendo del  $pH$ , en condiciones básicas la especie que predomina en solución es el  $HS^-$  (Harris, 2002 ). En la siguiente sección se discute la disociación del  $H_2S$  a  $pH$  8.1.

El  $pH$  bajo al cual se realizaron los tratamientos fue entre 6.2 y 8.1, para los  $pH$  más cercanos a 8.5 el porcentaje de remoción de cromo fue mayor, para los experimentos 3,4 y 8 la remoción fue de 86, 81, 80%. Con relación a esto, un estudio realizado por Lankford et al. (1990) menciona que la remoción de cromo trivalente presenta los mayores grados de efectividad (97%) a  $pH$  entre 8.5-9.5, utilizando agentes precipitantes. Además menciona que, las concentraciones de cromo remanentes en el agua después de cualquier proceso dependen de la concentración de cromo inicial y de

la presencia de agentes acomplejantes; por ejemplo, el amonio aumenta tres veces la concentración de cromo remanente comparado con aguas sin la presencia de amonio (Lankford & Eckenfelder, 1990). Las aguas presentes en el reactor de mezcla presentan concentraciones de amonio que oscilan entre 62 – 599 ( $mg L^{-1}$ ), como conclusión se puede decir que, la presencia de amonio en las aguas no permite alcanzar remociones de cromo trivalente en un porcentaje del 100%, aunque este hecho no se pudo comprobar en el presente estudio es un tema importante para tratar en futuros proyectos. En la siguiente figura se muestran las remociones de cromo a distintos  $pH$ .



**Figura 12 Porcentajes de remoción de cromo a diferentes pH.**

Ninguno de los parámetros analizados cumple la norma, esto se debe a que este tratamiento consiste en un tratamiento primario, cuyo principal objetivo es la eliminación de sulfuros y cromo en porcentajes considerables. Dicho objetivo se ha cumplido, ya que se obtuvieron porcentajes de remoción para cromo trivalente hasta 86% y para sulfuros hasta 96%.

#### 4.4.1 Fracciones de ( $H_2S$ ), ( $HS^-$ ), ( $S^{2-}$ ), presentes en la mezcla (73/27) de básicos y ácidos a pH 8.1

Para determinar los porcentajes de las distintas especies de sulfuro en la mezcla de efluentes a pH 8.1 se utilizan las constantes de disociación de este compuesto. Así, los valores de las constantes de disociación son los siguientes:

$$K_1 = 1 \times 10^{-8}$$

$$K_2 = 1.2 \times 10^{-14}$$

A continuación se presenta una tabla de resumen de las ecuaciones que se utilizan para el cálculo de las especies de sulfuro en solución y los resultados obtenidos a pH 8.1.

**Tabla 17 Ecuaciones para el cálculo de los porcentajes de las especies de sulfuro presentes a pH 8.1**

Especie	Ecuación $\alpha$	% de concentración de la especie
$H_2S$	$\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$	44.3
$HS^-$	$\frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$	55.7
$S^{2-}$	$\frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$	0.000084

Una disminución en el pH del tratamiento sería ideal para aumentar el porcentaje de sulfuro de hidrógeno; sin embargo, regular el pH durante los tratamientos no fue posible, debido a la presión en el reactor mezcla causada por la aireación.

Aunque el porcentaje teórico de  $H_2S_{(ac)}$  en la mezcla de efluentes es baja, los resultados experimentales mostraron que los sulfuros se eliminaron del efluente en un porcentaje

máximo de 96%, esto se debe a la aireación introducida en el sistema que actúa para mejorar la transferencia de masa. Como se observa en la Tabla 17 a  $pH$  8.1 se encuentra presente ácido sulfhídrico en solución, debido a que en el reactor de mezcla se introduce aire fresco sin presencia de sulfuros, la concentración de sulfuros en la fase gaseosa tiende a cero, por lo tanto también lo hace la concentración de ácido sulfhídrico en fase líquida; esto afecta el equilibrio químico con las demás especies de sulfuro lo que indica que tampoco existe presencia de  $HS^-$  en solución, este fenómeno depende de la rapidez con que se transfiere el  $H_2S_{(ac)}$  a la interfase ( $K_L a$ ). Lo que resulta en que, la concentración de  $HS^-$ , que es la especie predominante, en la fase líquida sea mucho menor a lo calculado (Guamaquispe & Peñafiel, 1998).

#### 4.4.2 Determinación de la constante de Henry en la columna de absorción

En la siguiente tabla se muestran las concentraciones de ácido sulfhídrico en el aire que se presentan a distintas concentraciones de sulfuro de sodio y distintos  $pH$ .

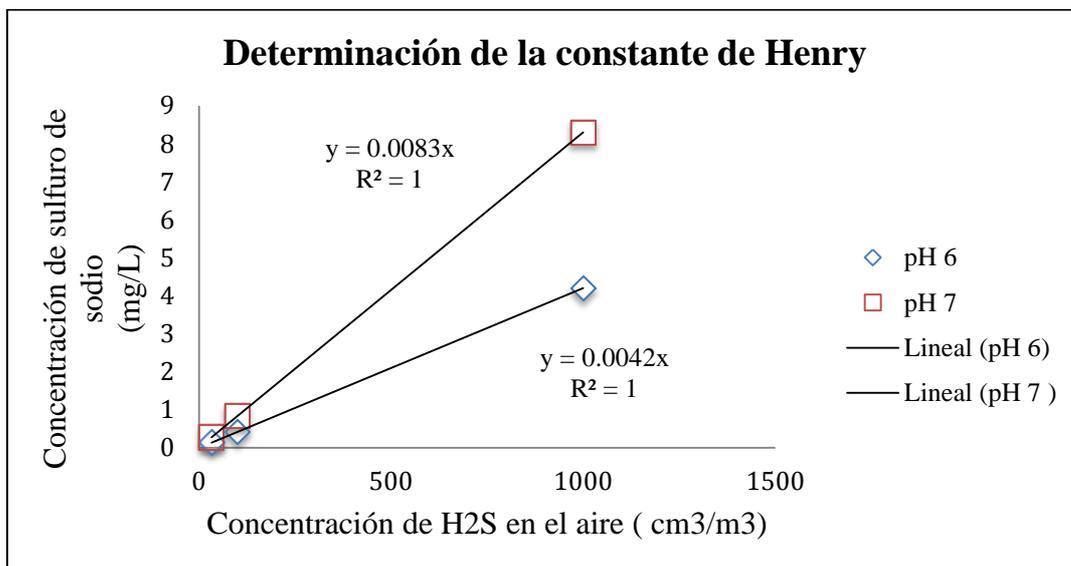
**Tabla 18 Concentraciones de sulfuro de hidrógeno en el aire a distintas concentraciones de sulfuro de sodio y distintos  $pH$**

Concentración de $H_2S$ en la atmósfera $cm^3/m^3$	Concentración de sulfuro de sodio [mg/l]				
	$pH$				
	6	7	8	9	10
<b>33</b>	0.14	0.27	1.54	13.7	123
<b>100</b>	0.42	0.83	4.7	41.5	374
<b>1000</b>	4.2	8.3	47	415	3740

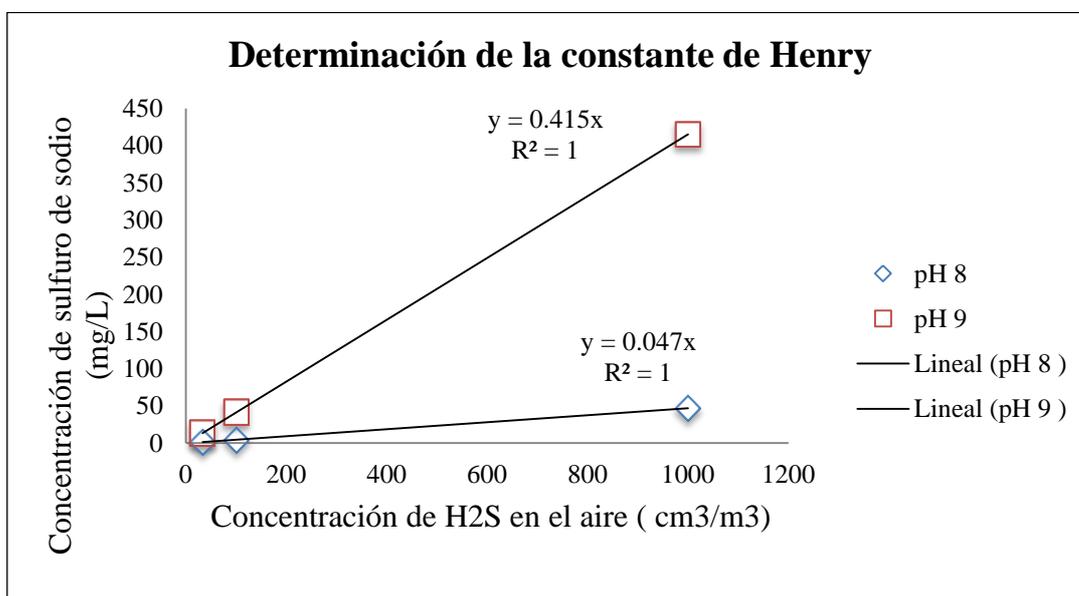
Fuente: (Guamaquispe & Peñafiel, 1998)

El inverso de la constante de Henry es la pendiente que resulta de graficar la concentración del ácido sulfhídrico en el aire vs la concentración de sulfuro de sodio en

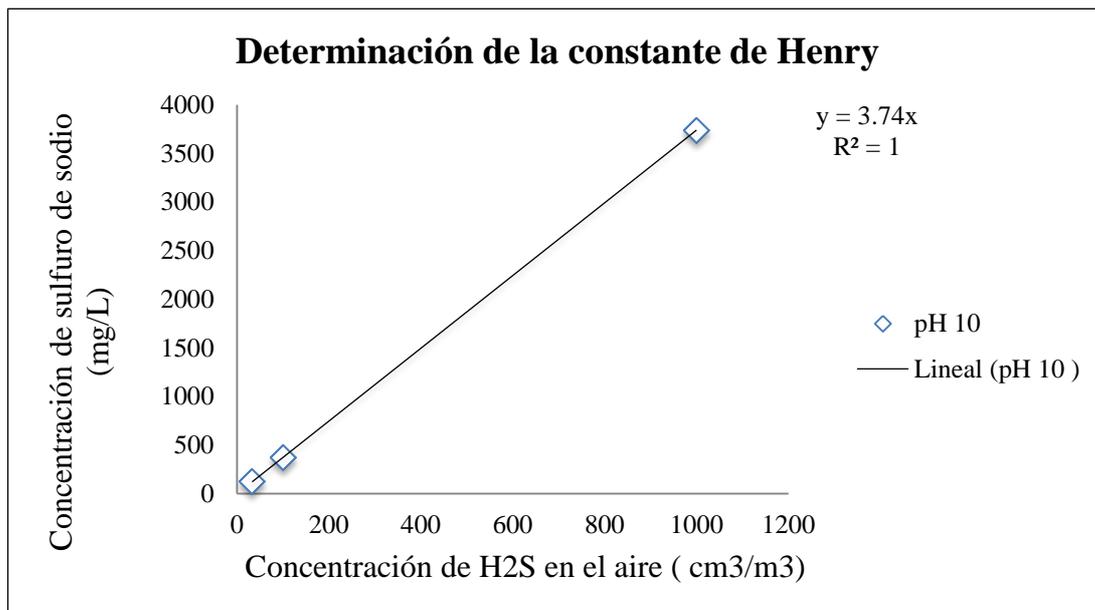
solución. A continuación se muestran tres gráficos que determinan la constante de Henry a diferentes  $pH$ .



**Figura 13 Constante de Henry a pH 6 y 7**



**Figura 14 Determinación de la constante de Henry a pH 8 y 9**



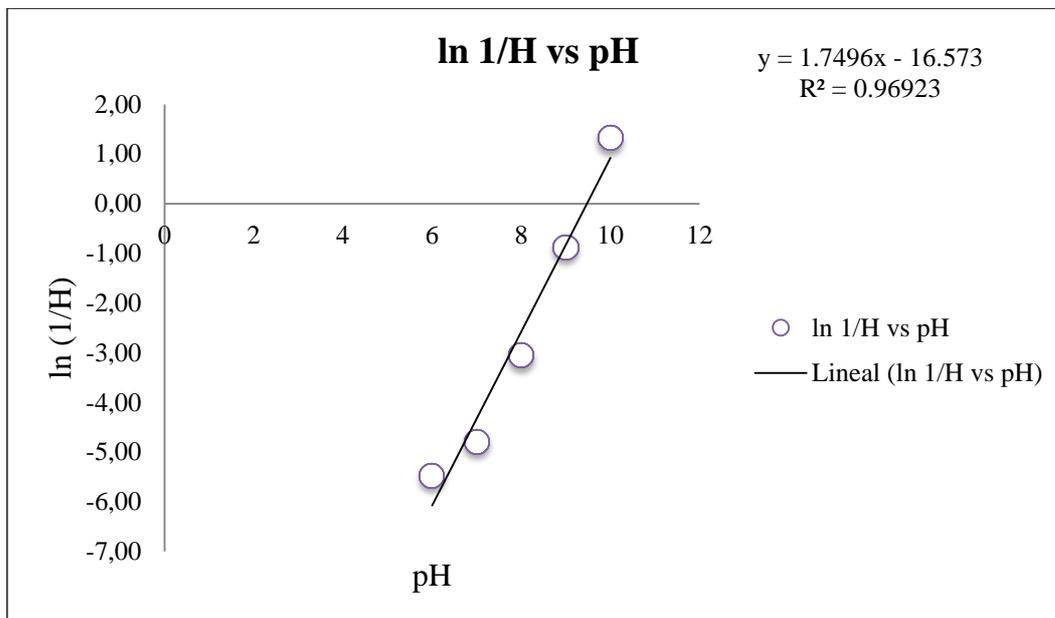
**Figura 15 Determinación de la constante de Henry a pH 10**

A continuación se resumen las constantes de Henry a distintos *pH*.

**Tabla 19 Resumen de las constante de Henry a distintos pH**

<b>pH</b>	<b>Constante de Henry (1/H)</b>
<b>6</b>	0.0042
<b>7</b>	0.0083
<b>8</b>	0.047
<b>9</b>	0.415
<b>10</b>	3.74

Para determinar la constante de Henry a *pH* 12 se debe realizar una extrapolación. A continuación se muestra una gráfica de  $\ln H$  vs *pH*. El logaritmo natural de (1/H) nos permite linealizar la función.



**Figura 16 Determinación de la constante de Henry a pH 12**

Con la ecuación que se observa en el gráfico podemos encontrar la constante de Henry a  $pH$  12.

$$H = 1.2 \times 10^{-2} \frac{C S^{2-} \text{ fase gas (ppm)}}{C S^{2-} \text{ fase líquida (ppm)}}$$

$$C S^{2-} \text{ fase líquida (ppm)} = 6$$

$$C S^{2-} \text{ fase gas (ppm)} = 0.072$$

En el Anexo 6 se muestra el cálculo de las especies de sulfuro presentes en la lechada de cal a  $pH$  12, para corroborar el hecho de que en una solución básica la especie predominante en un 98.8% es  $HS^-$ .

#### 4.4.3 Determinación del $K_L a$ en la columna de absorción

El  $K_L a$  se determinó usando los datos obtenidos en el experimento ocho, debido a que ya se tenía un mayor conocimiento del funcionamiento del sistema. Además, porque en el experimento ocho se tomaron muestras cada quince minutos con lo que se obtuvieron más datos para realizar los cálculos.

Para determinar el  $K_L a$  se usó la siguiente expresión.

$$QdC_l = K_L a(C_l - C_l^*)dv$$

En donde:

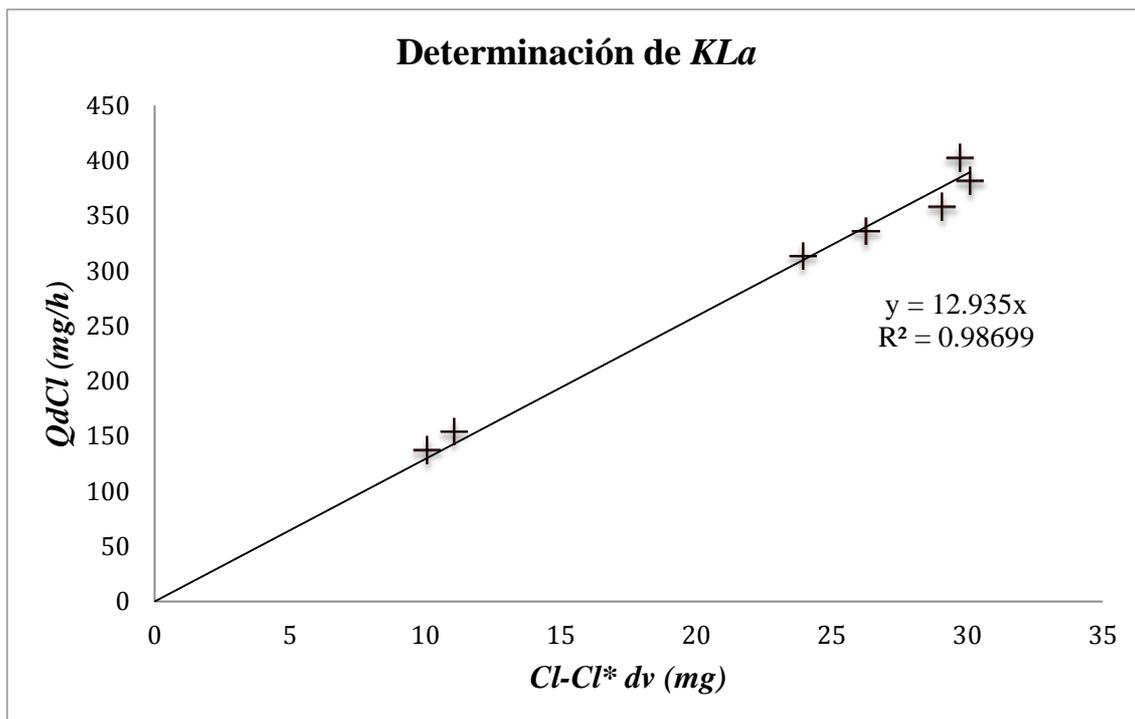
$Q$  : representa el caudal de la lechada de cal que ingresa en la columna de absorción en  $(L h^{-1})$ .

$dv$ : representa el volumen de la columna de absorción empacada en litros.

$(C_l - C_l^*)$  : representa la concentración promedio de  $S^{2-}$  de salida y la concentración de entrada en la columna de absorción.

$dC_l$ : representa la diferencia de la concentración de entrada y salida de  $S^{2-}$  de la columna de absorción.

La pendiente de la recta, que resulta de graficar la expresión anterior, representa el  $K_L a$  en  $(h^{-1})$ . A continuación se muestra la gráfica obtenida, además se indica la ecuación de la recta y la correlación obtenida.



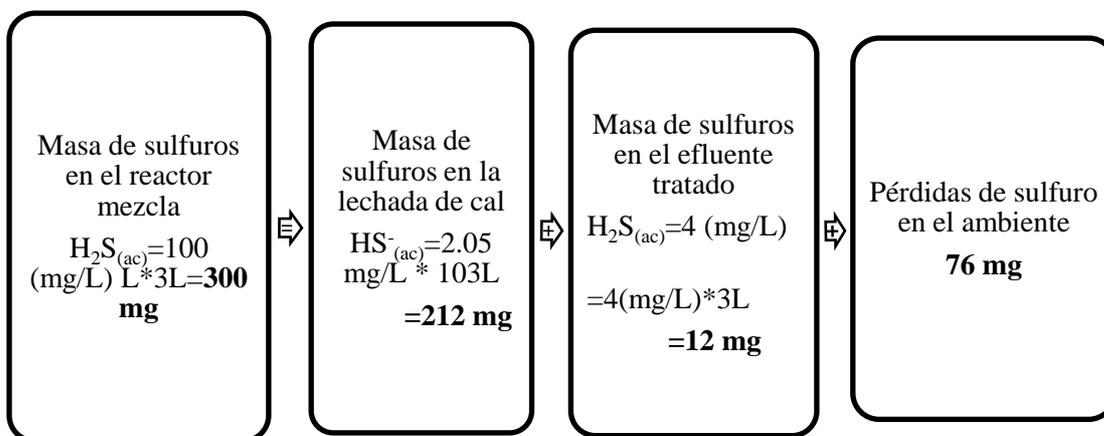
**Figura 17 Determinación del  $KLa$  en base a los datos obtenidos en el tratamiento once a escala piloto**

La ecuación usada para el cálculo del  $KLa$  es aplicable para el caso de una columna de stripping; sin embargo, esta expresión se ha utilizado para el caso del absorbedor de sulfuros de este estudio. De aquí en adelante se va a utilizar el  $KLa$  en unidades de ( $s^{-1}$ ).

#### **4.4.4 Balance de masa para sulfuros y cromo en la planta piloto**

El balance de masa de las especies de sulfuro y cromo se realizó para los datos del experimento ocho en base a una hora de tratamiento.

#### 4.4.4.1 Balance de sulfuro $H_2S$

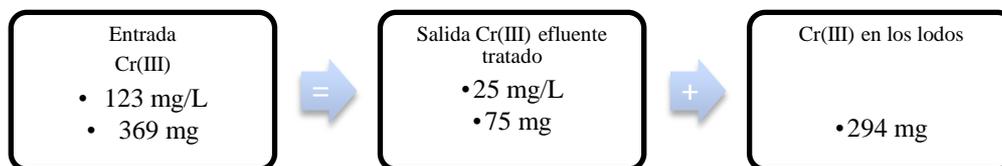


**Figura 18 Balance de masas de sulfuro**

Las pérdidas de sulfuro corresponden a un 25%, 76 mg de sulfuro, lo que se debe a fugas en el sistema o a acumulaciones de lechada en la columna de absorción.

#### 4.4.4.2 Balance de Cromo

Para este estudio se asume que las pérdidas de cromo son mínimas, por lo tanto la masa de  $Cr^{3+}$  a la entrada del reactor de mezcla menos la masa de  $Cr^{3+}$  del efluentes tratado corresponde a la masa de  $Cr^{3+}$  atrapada en el filtro. El balance se realizó para una base de una hora de tratamiento.



**Figura 19 Balance de masa de cromo**

#### ***4.4.5 Absorción de sulfuros en la lechada de cal***

Los mayores porcentajes de remoción de sulfuros se evidencian en los experimentos seis y ocho con porcentajes de remoción de 80 y 96% respectivamente, por lo que se va a determinar el porcentaje de absorción de sulfuros en la lechada de cal para estos tratamientos. Los datos obtenidos de la concentración de sulfuros en el tanque de acumulación de lechada se utilizaron para efectuar los cálculos.

Para determinar el porcentaje de eficiencia de recuperación ( $\eta$ ) de sulfuros se realizó un balance de masa en todo el sistema. En el Anexo 4 se muestra el cálculo detallado del balance masa. A continuación se muestra la expresión final del balance.

$$\eta (Q_{básicos} C_{in S^{2-}} - Q_{salida} C_{out S^{2-}}) \times t = V_{lechada} \left( \frac{dC_{S^{2-}}}{dt} \right)$$

En la siguiente tabla se muestran las eficiencias de recuperación de sulfuros en la lechada de cal.

**Tabla 20 Resultados de la eficiencia de absorción de sulfuros en la lechada de cal**

<b>Eficiencia de Recuperación de (<math>S^{2-}</math>)</b>	
<b>Experimento 6</b>	80 %
<b>Experimento 8</b>	82 %

Los resultados de la eficiencia de absorción son menores comparados con los resultados de otros estudios. Para ilustrar mejor, en el estudio de Sayers et al. (1977) se lograron porcentajes de recuperación de sulfuros de un 98% en hidróxido de sodio al 10% , como producto final se formó sulfuro de sodio que se reincorporó en el proceso. En otro estudio realizado por Schneider et al. (s.f) se estudiaron los porcentajes de absorción de  $H_2S$  en hidróxido de calcio, sodio y una mezcla de ambos hidróxidos y se determinó que en una solución de hidróxido de sodio los porcentajes de recuperación para diez tratamientos oscilaron entre 58-81%, para hidróxido de calcio fue entre 68-92% y para la mezcla de ambas soluciones absorbentes de 82-89% , este último estudio no se aleja significativamente de los resultados obtenidos durante la presente investigación lo que corrobora la validez del tratamiento propuesto.

Vale la pena destacar que, la concentración tolerable por inhalación de  $H_2S$  para exposiciones a corto plazo es de 0.10 ppm y para exposiciones a largo plazo de 0.020 ppm (Organización Mundial de la Salud , 2003). Las pérdidas de sulfuro al ambiente (20%) , reportadas en el tratamiento ocho pueden ser consideradas como peligrosas en el área de trabajo; por lo tanto, es necesario considerar diseñar para la planta industrial un segundo absorbedor en serie.

## **5. Pre - diseño de la planta industrial de tratamiento de aguas residuales**

La tenería Ecuapiel cuenta con un terreno en el lado derecho de su planta de producción, este terreno será destinado para la construcción de la planta de tratamiento de agua. En las siguientes secciones se muestra de forma detallada el desarrollo del pre-diseño de la planta.

### **5.1 Diseño del Proceso**

En esta sección se exponen los objetivos del diseño, la normativa y parámetros que se espera cumplir con este sistema y la selección de procesos.

#### **5.1.1 Objetivos del Diseño**

- Realizar las operaciones respectivas para reproducir los resultados obtenidos a escala piloto en un sistema a escala industrial; además, determinar las condiciones de operación de cada uno de los elementos que conforman el sistema.
- Realizar un diagrama de bloques y un diagrama de flujo del proceso e indicar el balance de materia respectivo.
- Mostrar los elementos que conforman la planta de tratamiento de agua; además, indicar de forma gráfica la disposición de dichos elementos, incluyendo tuberías, cajas de revisión y elementos adicionales como: bombas sumergibles y compresor.
- Exponer en detalle las dimensiones y características de los contenedores, tanque de reacción y absorbedores.
- Presentar un análisis económico de los costos de inversión y operación de la planta.

### 5.1.2 Normativa y parámetros a cumplir

La normativa nacional contempla límites de descarga de aguas residuales a cuerpos de agua dulce y al sistema de alcantarillado, en la Tabla 21 Se muestran en estos parámetros; vale la pena aclarar que, para el tipo de agua residual de la industria de curtido las concentraciones de sulfuros, cromo, *DQO* y *SST* se consideraron como los parámetros de control más importantes.

**Tabla 21 Límites de descarga a cuerpos de agua dulce y alcantarillado**

Parámetro	Descargas a cuerpo de agua dulce	Descargas en alcantarillado
<i>DQO total mg l<sup>-1</sup></i>	250	500
<i>DBO mg l<sup>-1</sup></i>	100	250
<i>SST mg l<sup>-1</sup></i>	100	220
<i>ST mg l<sup>-1</sup></i>	1600	1600
<i>C<sub>r</sub><sup>6+</sup> mg l<sup>-1</sup></i>	0.5	0.5
<i>Cl<sup>-</sup> mg l<sup>-1</sup></i>	1000	-
<i>pH</i>	5-9	5-9
<i>S<sup>2-</sup> mg l<sup>-1</sup></i>	0.5	1
<i>TKN mg l<sup>-1</sup></i>		40
<i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>+</sup> mg l<sup>-1</sup></i>	10	

Fuente: Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Medio Ambiente (TULSMA)

El sistema alternativo propuesto demostró porcentajes de remoción para *DQO* entre 37-47%, para cromo entre 68-85%, para sulfuros hasta un 96% y para *SST* hasta 70%; se espera que el sistema a escala industrial cumpla con los mismos porcentajes de remoción para los distintos parámetros o incluso mayores si se toma especial cuidado en factores como la hermeticidad del sistema. Es necesario volver a mencionar que para

ninguno de los parámetros se cumple con la legislación nacional; sin embargo, los porcentajes de remoción de cromo y sulfuros, que son compuestos tóxicos para las bacterias, son significativos, de tal manera que en una etapa subsiguiente se contemple la posibilidad de implementar un tratamiento anaerobio para alcanzar los límites de descarga contemplados en el TULSMA.

### ***5.1.3 Selección de procesos***

El proceso de tratamiento de aguas residuales consta de tres secciones la primera de ellas es la mezcla controlada de efluentes ácidos y básicos, la segunda es la absorción de gas sulfhídrico en una solución de óxido de calcio y la tercera es la filtración del efluente tratado en un filtro prensa.

#### **5.1.3.1 Mezcla controlada de efluentes**

La mezcla controlada de efluentes obedece a la relación de mezcla de básicos y ácidos 73/27 utilizada en los tratamientos a escala piloto; es decir que, en un reactor de mezcla, de dimensiones acordes al caudal de producción de ácidos y básicos de la empresa, se distribuirán los efluentes tanto ácidos como básicos para su neutralización y tratamiento mediante aireación.

#### **5.1.3.2 Absorción de gas sulfhídrico**

El gas sulfhídrico se genera como producto del proceso de neutralización mediante la mezcla controlada de efluentes, el gas sulfhídrico se dirige hacia el sistema de absorción que consta de una columna empacada y un sistema de recirculación de la lechada de cal, la misma que estará almacenada en un contenedor. El gas depurado, se evacuará de la columna de absorción por la parte superior de la misma.

### **5.1.3.3 Filtración**

El efluente obtenido a la salida del reactor mezcla se dirige hacia un filtro prensa para la deshidratación de los lodos obtenidos durante el proceso de neutralización y aireación de la mezcla controlada. El filtro prensa se va a diseñar de acuerdo al volumen de lodos generados durante los experimentos a escala laboratorio.

## **5.2 Ingeniería Básica**

En esta sección se describe detalladamente la selección de operaciones, además se presenta el diagrama de bloques y el diagrama de flujo dónde se indica el balance de masa y la codificación de equipos y accesorios.

### **5.2.1 Selección de operaciones**

Esta sección contempla el detalle de cada uno de los procesos mencionados anteriormente, con el fin de entender como se realiza el tratamiento de efluentes y que componentes se requieren para que funcione de la forma esperada.

#### **5.2.1.1. Mezcla de efluentes**

Los efluentes líquidos provenientes del proceso de producción de las pieles se dividen en efluentes ácidos y básicos, los mismos que se van a acumular en dos sistemas de cajas de revisión separadas. En el área designada para el tratamiento de los efluentes se van a disponer dos tanques de acumulación, una para los efluentes ácidos y otra para los básicos; los tanques de acumulación irán conectados con las cajas de revisión que corresponden a cada tipo de efluente.

Con la ayuda de bombas sumergibles y llaves para regular el caudal de agua, se van a transferir los efluentes hacia el reactor de mezcla para su neutralización; el reactor de mezcla deberá ser hermético y contar con dos entradas de efluentes, una entrada de aire, una salida para el efluente tratado hacia el filtro y una salida de la mezcla gaseosa aire-

sulfuro hacia la columna empacada. El aire será provisto por un compresor que cumpla con las necesidades del tratamiento.

#### **5.2.1.2 Absorción de gas sulfhídrico**

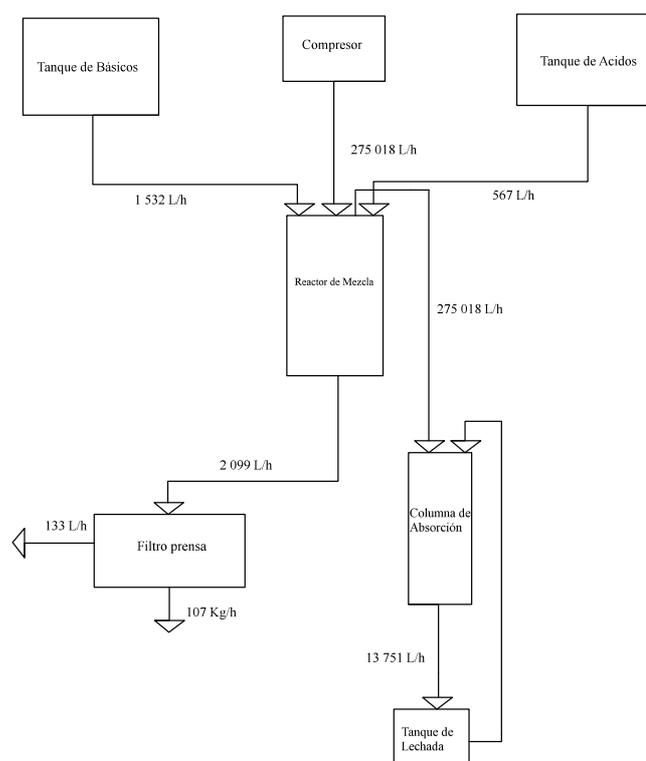
La mezcla aire-sulfuro, producto de la neutralización de los efluentes y la aireación, se dirigirá hacia la columna de absorción empacada con anillos rashing y que dispone de una entrada y una salida para la lechada; adicionalmente, de una salida de aire hacia una segunda columna de absorción. La lechada de cal que sale de la primera columna debe dirigirse hacia un tanque de acumulación de lechada, para luego retornar a la misma columna empacada con la ayuda de una bomba sumergible. La segunda columna de absorción se va a añadir al diseño como medida de seguridad, esta columna funciona bajo el mismo sistema de la primera columna, con lo que la entrada y salida de lechada se va a realizar con la ayuda de una bomba sumergible ubicada en el tanque de acumulación; la única diferencia de esta columna con respecto a la primera es que la segunda posee una salida de gas depurado hacia la atmósfera. El caudal de lechada que ingresa a las columnas se va a regular con el uso de llaves.

#### **5.2.1.3 Filtración**

El efluente que sale del reactor mezcla se dirige con la ayuda de una bomba de agua periférica hacia el filtro prensa. En el filtro prensa se separan los lodos del agua residual para luego descargar el filtrado en el sistema de alcantarillado. El filtro prensa deberá cumplir con las especificaciones que se muestran en la sección de cálculos de operaciones para lograr el desempeño esperado.

### 5.2.2 Diagrama de bloques

A continuación se presenta el diagrama de bloques para el sistema de tratamiento propuesto de las aguas residuales de la curtiembre Ecuapiel; adicionalmente, se indican los flujos de materia.



**Figura 20 Diagrama de Bloques**

### ***5.2.3 Diagrama de Flujo***

El diagrama de flujo del proceso de depuración de las aguas residuales de la tenería Ecuapiel se muestra en el Anexo 9, se indican las áreas de los procesos, los puntos de balance de masa, los flujos de materiales y además se indica la codificación de los equipos como: tanques de almacenamiento, reactor de mezcla y filtro prensa. La codificación de accesorios como: bombas sumergibles y bomba periférica también se muestra en este diagrama.

La planta de depuración se dividió en tres áreas 100, 200, 300; en el área 100 se encuentran los tanques de almacenamiento de ácidos y básicos y el reactor de mezcla, en el área 200 se encuentran los absorbedores de sulfuro y el tanque de almacenamiento de lechada de cal y en el área 300 se encuentra el filtro prensa.

La codificación de los equipos de las distintas áreas depende del tipo de equipo que se utiliza, los tanques de almacenamiento se denominan con la letra F, el reactor de mezcla con la letra R, los absorbedores con la letra D, el filtro prensa con la letra H, el compresor con la letra G y los accesorios (bombas) con la letra L.

A continuación se muestra un tabla de resumen de la codificación de equipos y accesorios utilizada para el diagrama de flujo de la planta de tratamiento de aguas residuales.

**Tabla 22 Codificación de equipos y significado de la codificación**

<b>Codificación de Equipos y Accesorios</b>	<b>Significado</b>
<b>F 110</b>	Tanque de almacenamiento de básicos
<b>F 120</b>	Tanque de almacenamiento de ácidos
<b>F 220</b>	Tanque de almacenamiento de lechada de cal
<b>R 130</b>	Reactor de mezcla de ácidos y básicos
<b>D 210</b>	Absorbedor de sulfuros 1
<b>D 230</b>	Absorbedor de sulfuros 2
<b>H 310</b>	Filtro prensa
<b>G 131</b>	Compresor
<b>L 111</b>	Bomba sumergible tanque de básicos hacia reactor de mezcla.
<b>L 121</b>	Bomba sumergible tanque de ácidos hacia reactor de mezcla.
<b>L 132</b>	Bomba periférica desde el reactor mezcla hacia el filtro prensa.
<b>L 221</b>	Bomba sumergible tanque de lechada hacia absorbedor 1
<b>L 222</b>	Bomba sumergible tanque de lechada hacia absorbedor 2

### **5.3 Ingeniería de diseño**

En esta sección se muestran las operaciones y cálculos realizados para el pre-diseño de los elementos que conforman la planta de tratamiento de aguas residuales, además se presentan las plantillas de diseño finales, especificaciones y diagramas de equipos.

#### **5.3.1 Cálculo de operaciones**

De acuerdo a las condiciones espaciales y a las necesidades de la tenería Ecuapiel se realizaron los cálculos para el diseño de los equipos necesarios para el tratamiento de las aguas residuales.

### 5.3.1.1 Reactor de mezcla

La tenería Ecuapiel procesa 1000 cueros enteros por mes. El volumen total de agua que se utiliza es de 33.59 ( $m^3$ ), esto tomando en cuenta las aguas ácidas que no fueron incluidas en los experimentos a escala piloto. A continuación se presentan los volúmenes de los efluentes ácidos que no se incluyeron en los experimentos anteriores.

**Tabla 23 Efluentes ácidos que no fueron incluidos en los experimentos a escala piloto**

<b>Efluentes ácidos</b>	<b>Volumen (<math>m^3</math>)</b>
<b>Lavado del curtido</b>	1.50
<b>Lavado 2 del Neutralizado</b>	0.95
<b>Recurtido</b>	0.48
<b>Lavado del Engrase</b>	0.95

De acuerdo al volumen de efluentes que se produce, se calcula el caudal de agua que debe tratar la planta de tratamiento. Asumiendo que estará operando de forma continua durante 20 días al mes y ocho horas diarias; tenemos que, el caudal de agua que se va a tratar es de 2 099 ( $L h^{-1}$ ).

En la siguiente tabla se muestran las condiciones de operación del reactor de mezcla derivadas del caudal de agua que va a ser tratado y de los resultados obtenidos durante los experimentos a escala piloto.

**Tabla 24 Condiciones de operación del reactor mezcla a escala industrial**

<b>Condiciones de operación del reactor de mezcla</b>	
<b>Tiempo de residencia (min)</b>	60
<b>Volumen reactivo (m<sup>3</sup>)</b>	2.1
<b>Volumen total (m<sup>3</sup>)</b>	2.5
<b>Caudal de aire/Caudal de agua</b>	131
<b>Caudal de aire (l h<sup>-1</sup>)</b>	275 018
<b>Caudal de aire (cfm)</b>	162
<b>Presión H<sub>2</sub>O (m)</b>	10
<b>Presión (psi)</b>	14
<b>Diámetro (m)</b>	1.75
<b>B (m<sup>2</sup>)</b>	2.4
<b>Altura del líquido (m)</b>	0.87

El volumen reactivo se calculó de la siguiente manera:

$$V_r (m^3) = \frac{2\,099 (l h^{-1}) \times 60 (min)}{60 (min) \times 1\,000 (l)} = 2.1$$

El volumen total pertenece a un factor de seguridad de un 16%, que da un valor final de 2.5 (m<sup>3</sup>).

La relación caudal de aire vs caudal de agua es de 131, con este resultado se calcula el caudal de aire apropiado para este sistema como se muestra en la siguiente expresión.

$$\frac{Q_{aire}}{Q_{agua}} = 131$$

$$Q_{aire} = Q_{agua} \times 131 = 275\,018 \text{ (Lh}^{-1}\text{)} = 162 \text{ cfm}$$

El compresor que debe ser utilizado en la planta de tratamiento debe tener una capacidad de 162 (cfm) para cumplir con los requerimientos del tratamiento.

La altura del líquido en el tanque de mezcla es de 0.87 (m) . A continuación se muestra como se llegó a dicho valor.

$$h_{\text{líquido}} = \frac{V_{\text{reactivo}}}{B} = \frac{2.10}{2.40} = 0.87 \text{ m}$$

### 5.3.1.2 Contenedores de almacenamiento de ácidos y básicos

Con una base de producción de mil pieles por mes, es decir un promedio de doscientos cincuenta por semana, podemos calcular el volumen de ácidos y básicos que se va a producir semanalmente. En la producción de cien pieles se genera un total de 7.19 ( $m^3$ ) de ácidos y 26.4 ( $m^3$ ) de básicos.

$$V_{\text{ácidos}} = \frac{7.19 \text{ m}^3 \times 250}{100} = 18 \text{ m}^3$$

Considerando un factor de seguridad de 1.2, el contenedor de ácidos debe tener un volumen de 22 ( $m^3$ ).

$$V_{\text{básicos}} = \frac{26.4 \text{ m}^3 \times 250}{100} = 66 \text{ m}^3$$

Considerando un factor de seguridad de 1.2, el contenedor de básicos debe tener un volumen de 79 ( $m^3$ ).

### 5.3.1.3 Contenedor de almacenamiento de la lechada de cal

De acuerdo con los experimentos realizados a escala laboratorio, encontramos que la máxima cantidad de sulfuros que se detecta en la mezcla de ácidos y básicos es de 293 ( $mg L^{-1}$ ); también se conoce que durante el proceso de pelambre se agrega una cantidad de 4000 (g) de ( $Na_2S 9H_2O$ ) en 1.4 ( $m^3$ ) de agua. Con los datos anteriores se determinó que se necesitan 65 ( $m^3/semana$ ) de lechada de cal. El cálculo detallado se muestra en el Anexo 5.

Considerando un factor de seguridad de 1.2, el contenedor de lechada de cal debe tener un volumen de 78( $m^3$ ).

### 5.3.1.4 Absorbedor de sulfuros ( $H_2S$ )

Para el diseño del absorbedor de sulfuros se calculó la constante de Henry del  $H_2S$ ; para tal efecto, se debió tomar en cuenta el  $pH$  al cual se encuentra la solución de 20 ( $g L^{-1}$ ) de óxido de calcio que es de aproximadamente 12. También, se calculó el  $K_La$  a partir de los resultados obtenidos en el tratamiento ocho a escala piloto.

Se eligió una relación caudal de aire vs caudal de lechada  $\left( Q_a/Q_l \right)$  de 20, la literatura indica que la relación de caudales de aire y de agua para una columna de stripping oscilan en el rango entre 5 – varios cientos (La Grega, Buckingham, & Evans, 2001). El valor elegido corresponde al que mejor se ajusta a las condiciones espaciales del lugar y a la facilidad de manejo y acceso comercial de los equipos. Además, en el ejemplo 9-2 y 9-3 de La Grega et al.(2001) se trabaja bajo condiciones similares.

$$\frac{Q_a}{Q_l} = 20$$

El caudal de aire ( $Q_a$ ) del compresor es de  $275\,018\text{ (L h}^{-1}\text{)}$ , despejando de la ecuación encontramos que el caudal de lechada ( $Q_l$ ) debe ser de  $13\,751\text{ (L h}^{-1}\text{)}$ .

Para este estudio se eligió de forma teórica el valor de  $R$ , así considerando que los valores típicos de  $R$  oscilan entre valores de 2-10 o mayores, se tomó un valor de 6 para este estudio (La Grega, Buckingham, & Evans, 2001). Se tomó como referencia para esta suposición el ejercicio 9-2 del libro Hazardous Waste Management. El valor de  $R$  permite calcular la altura de la columna empacada.

El diseño del absorbedor es muy parecido al diseño de una columna de stripping, el cálculo del NTU debió ajustarse a las condiciones del absorbedor; por lo tanto, se dedujo la fórmula del NTU introduciendo las variaciones respectivas del absorbedor. La demostración de la deducción de NTU se presenta detalladamente en el Anexo 7.

Utilizando una relación  $\frac{C_{LS}}{C_{Lo}}$  de 6:0.072, correspondiente a los resultados del tratamiento ocho a escala piloto, se calculó que NTU es 1.21.

Para el cálculo del HTU se utiliza un caudal de lechada de  $3.82 \times 10^{-3}\text{ (m}^3\text{ s}^{-1}\text{)}$ , el valor de  $(K_L a)$  es de  $0.0036\text{ (s}^{-1}\text{)}$  y el área del absorbedor es de  $1.54\text{ (m}^2\text{)}$ . El área se calculó considerando las dimensiones de un tanque de 2000 litros de capacidad disponible en el mercado. Con los anterior, el cálculo del HTU fue de  $0.69\text{ (m)}$

La altura total del empaque ( $Z$ ) se obtiene de multiplicar HTU y NTU el resultado fue  $0.83\text{ (m)}$ .

### **5.3.1.5 Filtro prensa**

Para el pre-diseño de la planta industrial se ha decidido incluir un filtro prensa como parte del manejo de lodos producidos durante el proceso. Los cálculos para el diseño del filtro se muestran detalladamente en el Anexo 8.

Las consideraciones de diseño del filtro como el porcentaje de sólidos secos que ingresan , la carga de sólidos por longitud de correa y el porcentaje de sólidos en la torta de lodos se tomaron de los valores típicos que se presentan en la Tabla 14-43 del libro Wastewater Engineering (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001). A continuación se presenta una tabla de resumen de las condiciones de operación del filtro prensa.

**Tabla 25 Detalle de las condiciones de operación del filtro prensa**

<b>Consideraciones finales</b>	
<b>Producción semanal de lodos húmedos (<math>kg\ semana^{-1}</math>)</b>	85639
<b>Producción semanal de lodo seco (<math>kg\ semana^{-1}</math>)</b>	4282
<b>Requerimiento de operación diaria (<math>kg\ día^{-1}</math>)</b>	856
<b>Requerimiento de operación por hora (<math>kg\ hora^{-1}</math>)</b>	107
<b>Ancho de las correas (<math>m</math>)</b>	0.25
<b>Tasa de flujo de la torta de lodos (<math>m^3\ día^{-1}</math>)</b>	24.4
<b>Tasa de flujo del filtrado (<math>m^3\ día^{-1}</math>)</b>	3.2
<b>Captura de sólidos (%)</b>	99.1

Los rangos típicos para el ancho de las correas en los filtros prensa, disponibles en el mercado, van de 0.5 a 3.5 ( $m$ ) (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2001), los cálculos

indican que se requieren correas más pequeñas; sin embargo, por fines de disposición comercial se recomienda el uso de las correas de 0.5 (m).

Adicionalmente, se deben tomar en cuenta consideraciones de seguridad como: ubicar el filtro en un lugar ventilado para remover emisiones de  $H_2S$  y otros gases de mal olor.

### 5.3.1.6 Determinación de la pérdida de carga para el sistema

La pérdida de carga se calculó de forma individual para todo el sistema de conductos que transporta efluentes líquidos y gaseosos. En la Tabla 26 se presentan los valores obtenidos de la pérdida de carga.

Para el cálculo de las pérdidas de carga se utilizaron las siguientes expresiones que se resumen a continuación.

$$h_f = 4f_F \left( \frac{L}{D_{int}} \right) \frac{V^2}{2g} v$$

$$f_F = 0.0790 Re^{-1/4} \quad (Re < 100\ 000)$$

Donde  $f_F$  es el factor de Fanning,  $L$  es la longitud de las mangueras,  $D_{int}$  es el diámetro de las mangueras,  $V$  es la velocidad de flujo,  $g$  es la gravedad y  $Re$  es el número de Reynolds.

$$Re = \frac{4Q}{\pi D v}$$

Donde  $Q$  es el caudal y  $v$  la viscosidad del agua.

**Tabla 26 Resultados del cálculo de la pérdida de carga en el sistema**

<b>Sistema de transporte de los distintos efluentes</b>	<b>Pérdida de carga <math>h_f</math> (m)</b>
<b>Transporte de efluentes ácidos hacia el reactor mezcla</b>	0.12
<b>Transporte de efluentes básicos hacia el reactor mezcla</b>	0.98
<b>Transporte de lechada de cal hacia el absorbedor 1</b>	0.67
<b>Transporte de lechada de cal hacia el absorbedor 2</b>	0.76
<b>Transporte de la mezcla aire-<math>H_2S</math> hacia los dos absorbedores.</b>	1.34

La pérdida de carga de los efluentes hacia el reactor mezcla se realizó considerando diámetros de tubería de una pulgada, para el transporte de lechada de cal tuberías de diámetro dos pulgadas y para el transporte de aire-sulfuros tuberías de diámetro cinco pulgadas.

Las bombas sumergibles que se recomienda usar en la planta industrial, poseen las mismas características que la empleada durante los experimentos a escala piloto. Como ya se mencionó antes esta bomba (marca Truper) puede transportar hasta  $14 \text{ (m}^3\text{h}^{-1}\text{)}$  y alcanza una altura máxima de  $8.5 \text{ (m)}$ , es así que la bomba cumple con los requerimientos de la planta de tratamiento. Para el transporte de efluentes ácidos la bomba debe vencer una altura de  $4.79 \text{ (m)}$ , para efluentes básicos de  $5.65 \text{ (m)}$ , para el transporte de lechada de  $4.96 \text{ (m)}$  y para todo el sistema de transporte aire-sulfuros de  $3.01 \text{ (m)}$ .

La pérdida de carga dentro del absorbedor se determinó utilizando las correlaciones generalizadas de caída de presión para columnas de stripping. Es así que, los resultados

arrojaron caídas de presión con valores bajos de  $32.38 \text{ Pa}$  ( $0.0033 \text{ m H}_2\text{O}$ ), esto indica que la tasa de aire que ingresa en el absorbedor puede incrementarse aún más sin que exista inundación.

### 5.3.2 Diseño de equipos

En esta sección se presentan las especificaciones de los equipos que deben ser implementados en la planta de depuración de aguas residuales, se indican las dimensiones del terreno disponible, tanques de almacenamiento, reactor mezcla y columnas de absorción. Los diagramas de los equipos con las especificaciones correspondientes se presentan en el Anexo 9.

#### 5.3.2.1 Dimensiones del terreno disponible

Las dimensiones del terreno disponible para la construcción de la planta depuradora de aguas residuales se muestran a continuación.

**Tabla 27 Dimensiones del terreno disponible para la construcción de la planta industrial de tratamiento de aguas residuales**

<b>Base mayor (m)</b>	17.09
<b>Base menor (m)</b>	4.96
<b>Lado a (m) (izq)</b>	26.22
<b>Lado b (m) (der)</b>	28.89

#### 5.3.2.2 Diseño del reactor de mezcla

El tanque de mezcla que debe ser instalado en la planta debe tener una capacidad de  $2.5 \text{ (m}^3\text{)}$ , se buscó en el mercado un tanque de dichas características y se encontró un tanque que posee las siguientes dimensiones.

**Tabla 28 Dimensiones del reactor mezcla a escala industrial**

<b>Dimensiones tanque de mezcla</b>	
<b>Volumen (<math>m^3</math>)</b>	3
<b>Diámetro mayor (<math>m</math>)</b>	1.75
<b>Diámetro de la tapa (<math>m</math>)</b>	0.55
<b>Altura sin tapa (<math>m</math>)</b>	1.66
<b>Altura con tapa (<math>m</math>)</b>	1.7

### 5.3.2.3 Diseño de los contenedores de almacenamiento de efluentes ácidos y básicos

El tanque de ácidos debe tener una capacidad de almacenamiento de 22 ( $m^3$ ) y el tanque de básicos de 79 ( $m^3$ ). De acuerdo al espacio disponible en el terreno se determinaron las dimensiones de los tanques de almacenamiento, como se muestra a continuación.

**Tabla 29 Dimensiones del contenedor de ácidos**

<b>Dimensiones contenedor de ácidos</b>	
<b>Profundidad (m)</b>	3
<b>Longitud (m)</b>	5
<b>Ancho (m)</b>	1.5

**Tabla 30 Dimensiones del contenedor de básicos**

<b>Dimensiones contenedor de básicos</b>	
<b>Profundidad (m)</b>	3
<b>Longitud (m)</b>	5
<b>Ancho (m)</b>	5.3

**5.3.2.4 Diseño del contenedor de almacenamiento de lechada de cal**

El contenedor de lechada de cal debe tener un volumen de  $78(m^3)$ . De acuerdo con las dimensiones del terreno disponible, las dimensiones finales del contenedor de lechada de cal son las siguientes.

**Tabla 31 Dimensiones del tanque de almacenamiento de lechada de cal**

<b>Dimensiones contenedor de lechada de cal</b>	
<b>Profundidad (m)</b>	3
<b>Longitud (m)</b>	5
<b>Ancho (m)</b>	5.2

**5.3.2.5 Diseño de los absorbedores de sulfuro**

La elección del tanque de capacidad de  $2(m^3)$  se asocia a la altura calculada del empaque de la columna de absorción. A continuación se muestra una tabla con las dimensiones del tanque de dos mil litros de capacidad que servirá como absorbedor de sulfuros.

**Tabla 32 Dimensiones del tanque absorbedor de sulfuros**

<b>Dimensiones tanque de mezcla</b>	
<b>Volumen (<math>m^3</math>)</b>	2
<b>Diámetro mayor (<math>m</math>)</b>	1.4
<b>Diámetro de la tapa (<math>m</math>)</b>	0.55
<b>Altura sin tapa (<math>m</math>)</b>	1.26
<b>Altura con tapa (<math>m</math>)</b>	1.29

### 5.3.2.6 Elementos adicionales

Se considera como elementos adicionales a los acondicionamientos extra para el correcto funcionamiento de la planta de tratamiento.

Se debe construir dos cajas nuevas de revisión CR2 y CR6, en dónde se van a acumular los efluentes ácidos que resultan del proceso de curtido. Las dimensiones de las cajas de revisión se muestran a continuación.

**Tabla 33 Dimensiones de las nuevas cajas de revisión**

<b>Dimensiones</b>	<b>Caja de revisión 2</b>	<b>Caja de revisión 6</b>
<b>Longitud (<math>m</math>)</b>	1.22	1.55
<b>Ancho (<math>m</math>)</b>	1.19	0.74
<b>Profundidad (<math>m</math>)</b>	1.5	1.5

La caja de revisión dos va ubicada cerca de la caja de revisión uno, en el área de producción. La caja de revisión seis se va a ubicar en el área de tratamiento de las aguas. En el Anexo 9 se muestra el diseño de la planta industrial y la distribución

espacial de todos los elementos del sistema ubicados en el terreno, además de las cajas de revisión y las corrientes de flujo.

### 5.3.3 *Layout e Isometrías*

En el Anexo 9 Se muestran los planos de diseño de la planta de tratamiento de aguas residuales de la curtiembre Ecuapiel. A continuación se indican el número de plano, lámina o dibujo y el diseño al cual hace referencia.

**Tabla 34 Referencia de planos, dibujos y láminas**

<b>Número de Plano</b>	<b>Referencia</b>
<b>Plano P-01</b>	Ubicación de la planta de tratamiento de efluentes
<b>Plano P-02</b>	Distribución de áreas
<b>Plano P-03</b>	Distribución de la planta
<b>Plano P-04</b>	Plano de situación
<b>Plano P-05</b>	Flujo de materiales
<b>Plano P-06</b>	Sistema de bombeo de aguas residuales
<b>Plano P-07</b>	Plano de Isometría
<b>Dibujo D-01</b>	Diagrama de flujo de materiales
<b>Lámina L-01</b>	Detalle de absorbedor
<b>Lámina L-02</b>	Detalle de reactor de mezcla
<b>Lámina L-03</b>	Detalle de contenedor de almacenamiento de ácidos
<b>Lámina L-04</b>	Caja de revisión CR 2
<b>Lámina L-05</b>	Caja de revisión CR 6

## 5.4 Cálculo económico

El cálculo económico comprende los costos de inversión, costos de mantenimiento y costos de operación asociados a la construcción y uso de la planta depuradora de aguas residuales.

### 5.4.1 Costos de Inversión

Para finalizar con el diseño de la planta industrial es importante mencionar los costos de inversión que implica su construcción. En primer lugar se debe acondicionar el terreno, es decir : aplanamiento , construcción de tanques de almacenamiento y construcción de cajas de revisión. En segundo lugar se debe invertir en los materiales y equipos de la planta de tratamiento.

Se sabe que se requieren cuatro bombas sumergibles de 900 W y caudal de  $14 \text{ (m}^3\text{h}^{-1}\text{)}$ , una bomba periférica de 373 W, un compresor de 162 (*cfm*), tres tanques plásticos, dos de 2000 y uno de 3000 (*L*) de capacidad, 50 (*m*) de manguera de una pulgada de diámetro, 17 (*m*) de manguera de dos pulgadas de diámetro, 6 (*m*) de manguera de cinco pulgadas de diámetro y un filtro prensa.

En la Tabla 35 se especifican los costos aproximados que implica la adquisición de los materiales descritos.

**Tabla 35 Precios aproximados de los materiales y equipos necesarios para el funcionamiento de la planta industrial**

<b>Materiales /Equipos</b>	<b>Costo Aproximado (dólares)</b>
<b>Bombas sumergibles</b>	480
<b>Mangueras</b>	160
<b>Compresor</b>	6 900
<b>Tanques plásticos</b>	1 700
<b>Filtro prensa</b>	9 980
<b>Bomba periférica</b>	80
<b>Total</b>	19 300

La construcción de las piscinas de almacenamiento de los efluentes y de la lechada de cal, además de las cajas de revisión también se debe considerar dentro de los costos, este valor asciende aproximadamente a cinco mil dólares, con lo que el costo final de acondicionamiento de la planta sería de unos 24 300 dólares.

#### **5.4.2 Costos de Operación**

Los costos de operación se calcularon considerando el consumo energético de las bombas sumergibles, compresor de aire y bomba periférica, y el costo del kilovatio hora en el Ecuador que es de 9.2 cnts. A continuación se presenta una tabla de resumen de los costos de operación para 20 días laborables de trabajo en un mes y ocho horas diarias de trabajo.

**Tabla 36 Costos mensuales asociados a la operación de los equipos**

<b>Equipo</b>	<b>Consumo energético (kWh) en un mes de operación</b>	<b>Unidades necesarias</b>	<b>Costo mensual de operación (dólares)</b>
<b>Bomba sumergible (Truper)</b>	144	4	53
<b>Bomba periférica (Truper)</b>	59.6	1	22
<b>Compresor de aire (Kaeser)</b>	4 896	1	1 802
<b>Total</b>			1 877

#### **5.4.3 Costos de mantenimiento de equipos**

Se recomienda que a los equipos y componentes de la planta de tratamiento de aguas residuales se les realice mantenimiento por lo menos dos veces al año. A continuación se muestran los costos anuales que implica el mantenimiento de los equipos.

**Tabla 37 Costos anuales asociados al mantenimiento de equipos**

<b>Mantenimiento de Equipos</b>	<b>Costos anuales (dólares)</b>
<b>Limpieza de tanques de almacenamiento, reactor mezcla y absorbedores</b>	1 300
<b>Mantenimiento de bombas sumergibles</b>	560
<b>TOTAL</b>	1 860

Según indica en el manual de la bomba periférica marca Truper, que no se requiere de mantenimiento si se toman precauciones como limpiar la válvula de pie a intervalos regulares, vaciar la bomba y enjuagarla en caso de que la bomba no vaya a ser usada en un tiempo prolongado. Para una limpieza profunda de la bomba se pueden aflojar los tornillos y eliminar cualquier incrustación.

En el caso de las bombas sumergibles el manual recomienda una revisión y mantenimiento regular, se considera que una revisión semestral de las bombas contribuye a alargar la vida útil de las mismas.

## 6. Conclusiones y Recomendaciones

- El objetivo principal del presente estudio se cumplió, con lo que se ha formulado un diseño preliminar de una planta de tratamiento de aguas residuales para la tenería Ecuapiel.
- La industria del procesamiento de pieles es una de las tantas que muestra elevados niveles de contaminación en sus efluentes finales. La carga contaminante que presentan estos efluentes puede variar dependiendo de los procesos, los valores obtenidos en este estudio muestran concentraciones de *DQO* entre 4 004 – 6 552 ( $mg L^{-1}$ ) para la mezcla total de todos los efluentes. En el caso de las concentraciones de *DQO* para la caracterización individual de efluentes se encontró que la mayor carga contaminante es aportada por el agua de pelambre con una *DQO* de 30 000 ( $mg L^{-1}$ ). En referencia a lo anterior se puede decir que el tratamiento de este tipo de aguas es indispensable.

- Aunque la carga orgánica presente en los efluentes de curtiembre es elevada, no es el principal problema que hay que tratar durante la remediación; la principal preocupación radica en la elevada concentración de sulfuros, que para este estudio fue de 293 ( $mg L^{-1}$ ), debido a su toxicidad. La legislación nacional contempla como límite de descarga 1 ( $mg L^{-1}$ ).
- El  $Cr^{3+}$  presente en las aguas de curtido como tal, esta presente en concentraciones de 1 800 ( $mg L^{-1}$ ) y en las aguas mezcladas de todos los procesos se reportan concentraciones de entre 65-101 ( $mg L^{-1}$ ). La legislación nacional no contempla límite de descarga para este contaminante; sin embargo, se conocen sus efectos sobre los sistemas acuáticos pequeños y su capacidad de transformarse en el suelo a  $Cr^{6+}$ .
- El sistema alternativo propuesto mostró resultados importantes en cuanto a la remoción de sulfuros y cromo. En los experimentos a escala laboratorio se encontraron remociones de 90 y 97% respectivamente. En los experimentos a escala piloto la remoción de cromo fue de un 80% y la remoción de sulfuros de un 96%. Esto confirma que el sistema funciona adecuadamente al  $pH$  final de la mezcla de efluentes.
- El porcentaje de absorción de sulfuros en la lechada de cal fue de un 82%, lo que representa un porcentaje menor al determinado en los experimentos a escala piloto. La principal razón para el bajo porcentaje de eficiencia se debe a la fugas en las conexiones de mangueras y

tuberías. Se recomienda que para tratamientos similares bajo este sistema se contemple la posibilidad de construir reactores de una sola pieza con la menor cantidad de uniones y conexiones, esto puede mejorar los resultados de forma significativa.

- La concentración de iones amonio y nitrato es elevada en las aguas de curtiembre, el actual tratamiento no contempla la eliminación de estos componentes; sin embargo, la legislación nacional estipula que el límite máximo permisible de nitratos y TKN para descargas en agua dulce es de  $10 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$  y  $15 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$  respectivamente, es por esta razón que se recomienda que posterior al tratamiento primario se contemple la posibilidad de realizar un tratamiento biológico de nitrificación para oxidar el amonio a nitrato y posteriormente una denitrificación para reducir el nitrato a nitrógeno.
  
- La elevada concentración de cloruros representa un problema de descarga en cuerpos de agua dulce, la legislación ecuatoriana indica un nivel máximo permisible de cloruros de  $1000 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ ; sin embargo, estos efluentes presentan concentraciones de cloruros de hasta  $12\ 927 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ , la literatura recomienda realizar un tratamiento de desmineralización mediante procesos de evaporación condensación, intercambio iónico u osmosis inversa (García, s.f).
  
- Para la construcción de la planta industrial se considera de gran importancia mantener el sistema hermético. Las fugas de sulfuro al

ambiente deben evitarse debido a la toxicidad de este gas, la OMS indica que la exposición tolerable por inhalación a corto plazo es de 0.1 (*ppm*) y para exposiciones a largo plazo de 0.020 (*ppm*) (Organización Mundial de la Salud , 2003).

- Además de la construcción de la planta de tratamiento de aguas residuales, es importante que la industria para la cual este estudio va dirigido contemple dentro de su planes la implementación de sistemas de producción más limpia; prácticas como control de volumen de agua en los procesos, control de químicos y recepción de pieles frescas representan un cambio significativo.
- Los lodos generados en el proceso, que contienen residuos de cromo, deben ser gestionados de forma adecuada. Se recomienda Es posible disolverlos en ácido para su uso en nuevos procesos de curtición de pieles.
- Se recomienda mantener un control del *pH* de la lechada de cal para asegurar la absorción de sulfuros. En el estudio de Cerón. (2011) se determinó que el valor mínimo de *pH* que debe tener la lechada de cal es de 10.53; una vez alcanzado este valor se recomienda que la lechada de cal sea descartada o reutilizada en el proceso de pelambre como agente depilante.

## 7. Bibliografía

1. Unidad de Asistencia Técnica Ambiental para la Pequeña y Mediana Empresa Acercar-Industria. (2004). *Guía Ambiental para el Sector Curtiembres*. Unidad de Asistencia Técnica Ambiental para la Pequeña y Mediana Empresa Acercar-Industria. Bogotá: Cámara de Comercio de Bogotá.
2. Guamaquispe, M., & Peñafiel, R. (1998). *Diseño de una planta depuradora de aguas residuales de una tenería*. Tesis de grado, Escuela Politécnica Nacional, Facultad de ingeniería Química, Quito.
3. Pérez, C. (2004). *Guía ambiental para el sector de curtiembres*. Unidad de asistencia técnica ambiental para la pequeña y mediana empresa, Bogotá.
4. Comisión Nacional del Medio Ambiente-Región Metropolitana. (1999). *Guía para el control y la prevención de la contaminación industrial*. Santiago de Chile.
5. Moreta, M. (2009). *Tungurahua, eje productivo de la sierra centro*. Recuperado el 4 de Enero de 2012, de LIDERES : <http://www.revistalideres.ec/CustomerFiles/Lideres/Especiales/2009/septiembre/provincias/11tungurahua/provincias11.html>
6. Ates, E., Orhon, D., & Tunay, O. (1997). Characterization of tannery wastewaters for pretreatment - selected case studies. *Water science technology*, 36 (2-3), 217-223.
7. Del Valle, A. (2006). Apuntes sobre la elaboración del cuero y su historia: Noticias sobre una fábrica de curtir pieles en Algeciras. *Euphoros*, 2, 21-30.
8. Duque, O. (2007). Evolución ecológica de los productos químicos utilizados en la industria del cuero. *Producción + Limpia*, 2 (2), 48-56.
9. Bezama, A., & Márquez, F. (2007). Recuperación de reactivos de los efluentes de curtiembres: Experiencias a nivel laboratorio y plantas piloto.
10. R. Méndez, G. Vidal, K. Lorber, & F. Márquez, *Producción Limpia en la Industria de curtiembre* (págs. 97-111). Santiago de Compostela, España.
11. Autoridad Nacional del Ambiente. *Guía de prevención de contaminación del recurso hídrico, caracterización y tratamiento de aguas residuales para el sector de tenerías*. Guía, Autoridad Nacional del Ambiente, Panamá.
12. Reyes, C., Lobo, M., & Feher, S. (2009). *Aspectos Ambientales, Legales y Socioeconómicos de las curtiembres*. Unidad de Medio Ambiente, Secretaria de Industrias, Comercio PyME.
13. Pascale, A. (s.f). Accidentes químicos: bases toxicológicas para la respuesta médica. *V congreso uruguayo de toxicología clínica*, (págs. 1-15).

14. Sayers, R., & Langlais, R. (1977). *Removal and recovery of sulfide from tannery wastewater*. Environmental Protection Agency , Industrial Environmental Research Laboratory , Kansas City.
15. Anwar, J., Farhana, S., & Uz Zaman, W. (1997). Study of aerial oxidation of sulphide contents in tannery wastes. *Journal of chemical society of Pakistan* , 19 (4).
16. Mijaylova, P., López, S., Cardoso, L., & Ramirez, E. (s.f). *Tratamiento de efluentes del proceso del curtido al cromo*. Instituto mexicano de tecnología del agua , Subcoordinación de tratamiento de aguas residuales , México .
17. Bosnic, M., Buljan, J., & Daniels, R. (2000). *Pollutants in tannery effluents* . United Nations Industrial Development Organization, Regional programme for pollution control in the tanning industry in south-east Asia.
18. Haydar, S., & Anwar, J. (2009). Characterization and treatability studies of tannery wastewater using chemically enhanced primary treatment (CEPT)- A case study of Saddiq Leather Works . *Journal of Hazardous Materials* (163), 1076-1083.
19. Artiga, P. (2005). *Contribución a la mejora del tratamiento biológico de aguas residuales de la industria de curtidos*. Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela , Ingeniería Química , Santiago de Compostela .
20. Espíndola, M., & Fernández, G. (1995). Procesos fisicoquímicos que se utilizan para el tratamiento de residuos peligrosos. En M. Espíndola, & G. Fernández, *Procesos fisicoquímicos para estabilización de residuos peligrosos* (págs. 10-26). México D.F, México.
21. Haydar, S., Azis, J., & Ahmad, M. (2007). Biological treatment of tannery wastewater using activated sludge process. *I*, 61-66.
22. Durai, G., & Rajasimman, M. (2011). Biological treatment of tannery wastewater - A review . *Journal of environmental science and technology* , 4 (1), 1-17.
23. Subramani, T., & Haribalaji, D. (2012). Biodegradation of tannery effluent and designing the reactor clarifier and activated sludge process. *International journal of modern engineering research (IJMER)* , 2 (3), 774-781.
24. Sivaprakasam, S., Mahadevan, S., S, S., & Rajakumar, S. (29 de Abril de 2008). *Microbial cell factories* . Recuperado el 3 de Junio de 2012, de Microbial cell factories : <http://www.microbialcellfactories.com/content/7/1/15>
25. Nazmul, K., Misbahuzzaman, K., Kamruzzaman, A., & Chakrabarty, M. (2011). Efficiency of different coagulants combination for the treatment of tannery effluents: A case study of Bangladesh. *African Journal of Enviromental Sciences and Technology* , 5 (6), 409-419.

26. Gregory, J., & Guibai, L. (1991). Effects of dosing and mixing conditions on polymer flocculation of concentrated suspensions . *Chemical Engineering Communications* , 108 (1), 3-21.
27. Salas, G. (2005). *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química* , 8 (1), 49-54.
28. Schneider, A., Flores, H., & Guala, M. (s.f). *Recuperación de sulfuros de efluentes de curtiembre*. Paper, Universidad Nacional Litoral , Facultad de Ingeniería Química, Santa Fe .
29. Sproul, O., Atkins, P., & Woodard, F. (1966). Investigation on physical and chemical treatment methods for cattleskin tannery wastes. *Water Environment Federation* , 38 (4), 508-516.
30. Tare, V., Gupta, S., & Bose, P. (2003). *Case studies on biological treatment of tannery effluents in India*. technical paper, Indian Institute of Technology, Department of Civil Engineering , Kanpur.
31. Quezada, R., & Varela, E. (s.f). *Tratamiento de aguas residuales provenientes de la curtiembre por vía electroquímica*. Revisión Bibliográfica, Universidad Tecnológica Nacional , Córdoba .
32. Kongjao, S., Damronglerd, S., & Humson, M. (2008). Simultaneous removal of organic and inorganic pollutants in tannery wastewater using electrocoagulation technique. *Korean Journal of Chemical Engineering* , 24 (4), 703-709.
33. Forero, J., Ortiz, O., & Ríos, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería . *Ciencia, Tecnología y Futuro* , 3 (1), 97-109.
34. Kurt, U., Apaydin, O., & Gonullo, T. (2007). Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* , 143, 33-40.
35. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). (2003). *Reference Document of Best Available Techniques for the tanning of Hides and Skins* . Reference Document , European Commission.
36. Cerón, P. (2011). *Estudio de un sistema físico - químico a escala prototipo de tratamiento de aguas residuales provenientes de una curtiembre* . Tesis de pregrado, Universidad San Francisco de Quito , Ingeniería Ambiental .
37. La Grega, M., Buckingham, P., & Evans, J. (2001). *Hazardous Waste Management* (2a edición ed.). New York, New York, United States of America: McGraw - Hill.
38. Reynolds, K. (Septiembre de 2002). *Tratamiento de Aguas Residuales en América Latina* . *Agua Latinoamérica* .
39. Silva, J., Torres, P., & Madera, C. (2008). Reuso de aguas residuales domésticas en agricultura. Una revisión. *Agronomía Colombiana* , 26 (2), 347-349.

40. Henry, G., & Heinke, G. (1999). *Ingeniería Ambiental* (2a edición ed.). (P. Roig, Ed.) México: Prentice Hall .
41. Rodríguez, A., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., & Sanz, J. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales* . Informe de vigilancia tecnológica, Universidad de Alcalá , Círculo de Innovación en Tecnologías Mediambientales y Energía.
42. Sánchez Agulló S.A. (s.f) . *Sánchez Agulló S.A.* Recuperado el 1 de Octubre de 2012, de ¿Qué es el curtido de pieles? : <http://www.pielesycurtidos.com/blog/2010/01/que-es-curtido-pieles-curtidos-curticiones-cuero/>
43. Ramalho, R. (1977). *Introduction to wastewater treatment processes* . Quebec, Canadá: Academic Press.
44. Tchobanoglous, G., Burton, F., & Stensel, D. (2001). *Wastewater Engineering* (4ta edición ed.). Mc Graw - Hill.
45. Montalván, R. (s.f). *Cloruros* . Recuperado el 3 de Octubre de 2012, de [http://200.69.103.48/comunidad/grupos/fluoreciencia/capitulos\\_fluoreciencia/calaguas\\_cap12.pdf](http://200.69.103.48/comunidad/grupos/fluoreciencia/capitulos_fluoreciencia/calaguas_cap12.pdf)
46. United Nations Industrial Development Organization. (2011). *Introduction to treatment of tannery effluents* . Instructivo, United Nations Industrial Development Organization, Vienna.
47. ANAM, MEF, CINSET. (s.f). *Guía para la prevención de la contaminación del recurso hídrico, caracterización y tratamiento de aguas residuales para el sector de tenerías*. Guía, Autoridad Nacional del Ambiente, Ministerio de Economía y Finanzas, Cooperación para la Investigación Socioeconómica y Tecnológica de Colombia, Panamá.
48. Guo, Z. (2006). Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Journal of Cleaner Production* , 14 (1), 75-79.
49. Lugo, A., & Bello, N. (2011). *Análisis del proceso de absorción de la mezcla aire- CO2 - agua usando una columna de absorción de gases del laboratorio de operaciones unitarias de la Universidad de Oriente Núcleo Anzoátegui*. Tesis, Universidad de Oriente Núcleo de Anzoátegui, Ingeniería Química, Puerto de la Cruz.
50. Yuang Chang Tsay Industry Co., Ltd. . (s.f). *Yuanchang*. Recuperado el 7 de Octubre de 2012, de Los Productos de la Serie de los Equipos de Protección Ambiental : [http://www.ycycl.com/es/single-double-belt-presses\\_01.htm](http://www.ycycl.com/es/single-double-belt-presses_01.htm)
51. Quintus, F., & Ryan, M. (2003 ). *Calculations in Analytical Chemistry* . New York .

52. Alzate, A., & Tobón, O. (2004). *Manual Ambiental Sectorial* . Manual.
53. Cury, K. (2004). *Aguas residuales efluentes del proceso de curtición* . Tesis, Universidad de Sucre, Sincelejo.
54. Muñoz, M. (s.f). *Tratamientos primarios de los efluentes de pelambre y curtido*. paper, Escuela Politécnica Nacional , Quito.
55. Tunay, O., Orhon, D., & Kabdasli, I. (1994). Pretreatment Requirements for Leather Tanning Industry Wastewaters. *Water Science Technology* , 29 (9), 121-128.
56. BLC. (2005). *El Impacto Ambiental de la Industria Curtidora*. Informe técnico, Secretaria de Ambiente y Sostenibilidad, Ministerio de Economía y Producción, Unidad Medio Ambiente, Centro Nacional de Producción más limpia, Buenos Aires.
57. Instituto Nacional de Ecología . (1999). *Manual de Procedimientos para el Manejo Adecuado de los Residuos de Curtiduría*. Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas .
58. Lankford, P., & Eckenfelder, W. (1990). *Toxicity Reduction in Industrial Effluents* . New York .
59. Thanigavel, M. (2004). *Biodegradation of tannery effluent in fluidized bed biorreactor with low density biomass support* . Tesis, Annamalai University , Tamilnadu .
60. Ram, B., Bajpai, P., & Parwana, H. (1999). Kinetics of chrome tannery effluent treatment by the activated- sludge system . *Process Biochemistry* , 35, 255-265.
61. Orhon, D., Ates, E., & Sozen, S. (2008). Experimental evaluation of the nitrification kinetics for tannery wastewaters. *Water SA* , 26, 43-52.
62. Leta, S., Assefa, F., Gumaelius, L., & Dalhammar, G. (2004). Biological nitrogen and organic matter removal from tannery wastewater in pilot plant operations in Ethiopia. *Applied Microbiology and Biotechnology* , 66, 333-339.
63. Ganesh, R., Balaji, G., & Ramanujam, R. (2006). Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor-resperometric assesment . *Bioresource Technology* , 97, 1815-1821.
64. Abdulla, H., Kamal, E., Mohamed, A., & El-Bassuony, A. (2010). Chromium removal from tannery wastewater using chemical and biological techniques aiming zero discharge of pollution . *Fifth Scientific Environmental Conference* , (págs. 171-183).
65. Organización Mundial de la Salud . (2003). *Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects* . Asesoría .
66. Harris, D. (2002 ). *Quantitative Chemical Analysis* (6 ta edición ed.). USA.

67. García, R. (s.f). *Manual de Prácticas de Laboratorio de Ingeniería Sanitaria*. Manual, México D.F.
68. Angelinetti, A., & Cantera, C. (1987). *Remojo, Depilado y sus Aguas Residuales. Problemas y Soluciones*. Centro de Investigación Tecnológica del Cuero (CITEC), Buenos Aires.
69. Montoya, G. (s.f). *Tratamientos Primarios*. Recopilación, Universidad del Valle, División de Ingeniería , Cali.
70. Química Ancel S.A. (s.f). *Quimancel*. Recuperado el 18 de Noviembre de 2012, de Quimancel 500: <http://www.quimancel.com/quiman%20500.html>

## 8. Anexos

### Anexo 1 Protocolos detallados

#### Sólidos totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV)

Los crisoles se colocan en la mufla (Vulcan 3-550, Dentsply; York, Pennsylvania) a una temperatura de 550 °C para asegurar la no existencia de residuos orgánicos que interfieran con las mediciones. Una vez que los crisoles están fríos se registra su peso ( $m_c$ ) en gramos, con la balanza analítica (MS204S, Mettler Toledo AG; Greinfensee, Suiza). En cada crisol se añade una muestra agua residual (30-50 ml) luego se llevan al horno (GC Series Lab Ovens, Quincy Lab Inc., Chicago, Illinois) durante toda la noche a una temperatura de 105 °C. Al día siguiente se saca los crisoles del horno se deja que se enfríen y se registra su peso en gramos, a continuación se lleva los crisoles a la mufla durante 3 horas a 550 °C, luego de este proceso se saca los crisoles se los deja enfriar y se registra su peso. Las ecuaciones que se presentan a continuación permiten calcular los SST y los SSV

$$ST = \frac{m_{cs} - m_c}{V_{muestra}}$$

$$SV = ST - \frac{m_{cc} - m_c}{V_{muestra}}$$

#### Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)

Para la determinación de los SST y SSV se emplean filtros de fibra de vidrio (934-AH, de 1.2  $\mu m$  de diámetro, Whatman - Piscataway; NJ, USA) y un equipo de filtración al vacío (marca Oberoi). El primer paso consiste en rotular los filtros y pesarlos, luego se arma el equipo de filtración y se coloca un filtro, la muestra de agua entre 30-50 ml se añade y se espera que se filtre completamente, luego se llevan los filtros al horno durante toda la noche a 105 °C. Al día siguiente se saca los filtros y se registra su peso, luego se llevan a la mufla durante 3 horas a 550 °C, una vez finalizado este proceso se pesa los filtros y se calculan los SST y SSV con las siguientes expresiones.

$$SST = \frac{m_{fs} - m_f}{V_{muestra}}$$

$$SSV = SST - \frac{m_{fc} - m_f}{V_{muestra}}$$

### **Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

Para la determinación de la demanda química de oxígeno se utilizan los siguiente reactivos: solución de digestión a base de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), solución de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) con ácido sulfúrico concentrado en relación de 6 g de AgNO<sub>3</sub> por kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y las muestras del efluente ya sea centrifugadas (DQO soluble) o no (DQO total).

La DQO se determina en base a una curva de calibración que comprende estándares de (0,50,100,250,500,750,100 ppm) elaborados con fthalato ácido de potasio (KHP). Tanto los estándares como las muestras de la cuales se quiere determinar la DQO se preparan obedeciendo el siguiente orden: primero se colocan 2.5 ml de la muestra (diluir en caso de que sea necesario), segundo se agregan 1.5 ml de solución de digestión y finalmente 3.5 ml de la solución de ácido sulfúrico y nitrato de plata; luego de esto las muestra deben ser tapadas y llevadas al vórtex para asegurar una buena mezcla de los reactivos. Se recomienda hacer las muestras por triplicado.

Luego de la preparación, se llevan las muestras al horno durante dos horas a 150 °C, una vez transcurrido el tiempo de digestión se deja que se enfríen las muestras y se mide la absorbancia en el espectrofotómetro (Spectronic 20 D+, Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, Massachusetts, USA) a 600 nm.

### **Determinación de Sulfuro**

Para la medición de sulfuros se utiliza el reactivo colorimétrico DMP (oxalato de N,N-dimetil-p-fenildiamina) en medio ácido que conlleva a la formación de azul de metileno.

Para determinar la presencia de sulfuros se necesitan un balón volumétrico de 25 ml, se agregan 5 ml de cloruro de zinc (2%) y 2.5 ml de DMP luego se añade agua destilada para mezclar bien ambas soluciones, luego se añaden 0.125 ml de solución de sulfato de amonio e hierro (III); finalmente se agrega 0.1 ml de la muestra, la formación de azul de metileno indica la presencia de sulfuros. Se debe agregar poco a poco 0.1 ml de muestra

hasta que la solución se torne azul, una vez añadido 1 ml de muestra se mide la absorbancia aunque no se haya tornado azul la solución. La absorbancia de las muestras se mide a 670 nm.

La curva de calibración para la medición de sulfuros se realiza con sulfuro de sodio, se recomienda realizar estándares antes de cada medición. Un ejemplo de la curva de calibración se muestra en el Anexo 3.

### **Medición de Cloruros**

Preparar una solución madre de 1000 mg/L de cloruro con cloruro de sodio, se prepararan estándares a partir de la solución madre de 1000 mg/L de 5, 25, 50, 75, 100 mg/L. Se coloca en el plug in respectivo del multiparámetro el electrodo de cloruro. Se prende el multiparámetro y se coloca la flecha en la opción ISA y las unidades en mV. En un vaso de precipitación colocar 100 ml de agua destilada, agregar 2 ml de la solución ISA de cloruro y 1ml de la solución madre y agitar. Anotar la respuesta del multiparámetro. Luego en el mismo vaso colocar 10 ml de la solución madre y agitar. Medir la respuesta del multiparámetro. La diferencia entre las dos mediciones debe estar entre 54-60.

En vasos de precipitación de 25ml se colocan 10 ml de los estándares respectivamente, a cada vaso se agregan 0.2 ml de la solución ISA cloruro y se agita. La curva de calibración es descendente y positiva.

En un vaso de precipitación de 25 ml, se añaden 10 ml de la muestra de agua y se agrega 0.2 ml de la solución ISA cloruro, agitar y anotar la respuesta del multiparámetro.

### **Medición de Nitrato**

Preparar una solución madre de 1000 mg/L de nitrato con nitrato de sodio, se prepararan estándares a partir de la solución madre de 1000 mg/L de 5, 25, 50, 75, 100 mg/L. Se coloca en el plug in respectivo del multiparámetro el electrodo de nitrato. Se prende el multiparámetro y se coloca la flecha en la opción ISA y las unidades en mV.

En un vaso de precipitación colocar 100 ml de agua destilada, agregar 2 ml de la solución ISA de nitrato y 1ml de la solución madre y agitar. Anotar la respuesta del multiparámetro. Luego en el mismo vaso colocar 10 ml de la solución madre y agitar. Medir la respuesta del multiparámetro. La diferencia entre las dos mediciones debe estar entre 54-60.

En vasos de precipitación de 25ml se colocan 10 ml de los estándares respectivamente, a cada vaso se agregan 0.2 ml de la solución ISA nitrato y se agita. La curva de calibración es descendente y negativa

En un vaso de precipitación de 25 ml, se añaden 10 ml de la muestra de agua y se agrega 0.2 ml de la solución ISA nitrato, agitar y anotar la respuesta del multiparámetro.

### **Medición de Amonio**

Preparar una solución madre de 1000 mg/L de amonio con cloruro de amonio, se prepararan estándares a partir de la solución madre de 1000 mg/L de 5, 25, 50, 75, 100 mg/L. Se coloca en el plug in respectivo del multiparámetro el electrodo de amonio. Se prende el multiparámetro y se coloca la flecha en la opción ISA y las unidades en mV.

En un vaso de precipitación colocar 100 ml de agua destilada, agregar 10 ml de la solución ISA de amonio y 1ml de la solución madre y agitar. Anotar la respuesta del multiparámetro. Luego en el mismo vaso colocar 10 ml de la solución madre y agitar. Medir la respuesta del multiparámetro. La diferencia entre las dos mediciones debe estar entre 54-60.

En vasos de precipitación de 25ml se colocan 10 ml de los estándares respectivamente, a cada vaso se agregan 1 ml de la solución ISA amonio y se agita. La curva de calibración es ascendente y negativa

En un vaso de precipitación de 25 ml, se añaden 10 ml de la muestra de agua y se agrega 1 ml de la solución ISA amonio, agitar y anotar la respuesta del multiparámetro.

### **Determinación de pH**

Para la medición de pH se usó el multiparámetro (Thermo Scientific Orion-5 Star), el multiparámetro debe ser calibrado previo a cada medición con soluciones buffer de 4,7 y 10. Una vez calibrado el equipo se introduce el electrodo de pH en la muestra, teniendo en cuenta que en la pantalla del electrodo se indiquen las unidades de pH, y se

procede a realizar la medición.

### **Medición de conductividad**

Se realiza con el multiparámetro (Thermo Scientific Orion-5 Star), y la célula de conductividad. Se conecta la célula en el plug in de conductividad y se ajusta el aparato para la medición de conductividad en las unidades respectivas (mS/cm), luego se calibra el equipo con una solución de referencia para aguas residuales de  $1413 \frac{\mu S}{cm}$ . Una vez calibrado el equipo se introduce la célula de conductividad en la muestra de agua y anota el valor medido.

### **Medición de turbidez**

Se realiza con el equipo (AQUAfast AQ4500, Thermo Scientific, Massachusetts, USA). Primero se realiza la calibración del instrumento con agua destilada, la medición debe marcar un valor cercano a cero NTU. Una vez calibrado el equipo se procede a medir las muestras. El aparato de medición viene provisto de unos frascos de vidrio que tienen una señal que indica cuanto de muestra poner.

## **Anexo 2 Cálculos detallados para la determinación de la cantidad de ácido requerido para regular el pH entre 6-7 en el reactor mezcla.**

$$250 \text{ ml} \rightarrow 4 \text{ gotas } H_2SO_4 = 0,2 \text{ mL (ácido concentrado)}$$

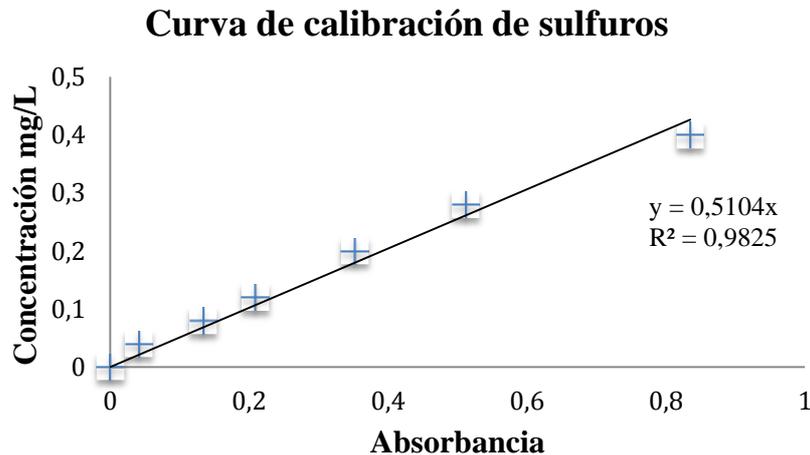
Para un volumen de 3000 (mL) , que corresponde a 12 veces más el volumen de tratamiento a escala laboratorio.

$$0,2 \text{ ml} \times 12 = 2,4 \text{ mL } H_2SO_4 \text{ (concentrado)}$$

La solución de ácido sulfúrico que se usó en los experimentos a escala piloto tiene una concentración 0.5 (M) por lo que se requieren 89.8 (mL) de ácido sulfúrico 0.5 (M) para imitar el efecto de 2.4 (mL) de ácido concentrado en los experimentos a escala laboratorio. Los cálculos se muestran a continuación.

$$\frac{2,4 \text{ mL} \times 1800 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{48,02 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = 89,8 \text{ mL}$$

### Anexo 3 Curva de calibración para sulfuros



### Anexo 4 Detalle del balance de masas para el sistema de depuración de aguas residuales

*Entra – Sale = Acumulación*

$$\eta (Q_{entrada} C_{in S^{2-}} - Q_{salida} C_{out S^{2-}}) \times t = V_{lechada} \left( \frac{dC_{S^{2-}}}{dt} \right)$$

$$\eta = \frac{V_{lechada} \left( \frac{dC_{S^{2-}}}{dt} \right)}{Q_{entrada} (C_{in S^{2-}} - C_{out S^{2-}})}$$

Cosiderando que:  $Q_{entrada} = Q_{salida}$

### Anexo 5 Cálculo detallado para el diseño del tanque de acumulación de lechada

$$293 \text{ mg l}^{-1} S^{2-} \times 2099 \text{ l h}^{-1} = 615007 \text{ mg h}^{-1}$$

$$= 615.007 \frac{\text{g } S^{2-}}{\text{h}} \times 8 \frac{\text{h}}{\text{día}} \times 5 \frac{\text{días}}{\text{semana}} = 24600.3 \frac{\text{g } S^{2-}}{\text{semana}}$$

$$\frac{1 \text{ mol Na}_2\text{S } 9\text{H}_2\text{O}}{240 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol S}^{2-}}{1 \text{ mol Na}_2\text{S } 9\text{H}_2\text{O}} \times \frac{32 \text{ g}}{1 \text{ mol S}^{2-}} = 0,133 \frac{\text{g S}^{2-}}{\text{g Na}_2\text{S } 9\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{4000 \text{ g Na}_2\text{S } 9\text{H}_2\text{O}}{1,4 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}} \times 0,133 \frac{\text{g S}^{2-}}{\text{g Na}_2\text{S } 9\text{H}_2\text{O}} = 380 \frac{\text{g S}^{2-}}{\text{m}^3}$$

$$V_{\text{lechada}} = \frac{24600,3 \frac{\text{g S}^{2-}}{\text{semana}}}{380 \frac{\text{g S}^{2-}}{\text{m}^3}} = 65 \frac{\text{m}^3}{\text{semana}}$$

### Anexo 6 Especies de sulfuro presentes en la lechada de cal a pH 12

$$K_1 = 1 \times 10^{-8}$$

$$K_2 = 1.2 \times 10^{-14}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} = 0,0098\%$$

$$\alpha_{\text{HS}^-} = \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} = 98,8\%$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} = 1,19\%$$

### Anexo 7 Deducción del NTU para la columna de absorción

Demostrando la deducción de NTU, se tiene:

$$Z = \int_0^z dz = \left( \frac{Q_l}{K_L a \times B} \right) \int_{C_{Ls}}^{C_{Lo}} \frac{dC_L}{C_{L^*} - C_{LZ}}$$

$$NTU = \int_{C_{Ls}}^{C_{Lo}} \frac{dC_L}{C_{L^*} - C_{LZ}}$$

Balance de masa:  $Q_a(C_{AZ} - C_{AS}) = Q_l(C_{LZ} - C_{Lo})$

$$H' = \frac{C_{AZ}}{C_{L^*}}$$

$$\frac{Q_a}{Q_l} \times C_{L^*} \times H' = (C_{LZ} - C_{Lo})$$

$$R = \frac{Q_a}{Q_l} \times H'$$

$$C_{L^*} = \frac{(C_{LZ} - C_{Lo})}{R}$$

$$NTU = \int_{C_{Ls}}^{C_{Lo}} \frac{dC_L}{\frac{(C_{LZ} - C_{Lo})}{R} - C_L} = \frac{R}{1-R} \int_{C_{Ls}}^{C_{Lo}} \frac{dC_L}{C_{LZ} - \frac{C_{Lo}}{1-R}}$$

$$NTU = \frac{R}{R-1} \ln \left( \frac{C_{Ls} - \frac{C_{Lo}}{1-R}}{C_{Lo} - \frac{C_{Lo}}{1-R}} \right) = \frac{R}{R-1} \left( \frac{\frac{C_{Ls}}{C_{Lo}} (R-1) + 1}{R} \right)$$

### Anexo 8 Detalle de cálculos para el filtro prensa

Consideraciones:

Alimentación de sólidos secos: 5%

Carga de sólidos por metro de longitud de correas: 455 Kg/m h

Polímero seco: 1-4 g/Kg de sólido seco

% sólidos en la torta: 28

SST en el filtrado: 0.03%

Tasa de flujo de las aguas de lavado: 90 L/min m

Gravedad específica de lodos de alimentación, torta deshidratada y filtrado: 1.02, 1.07, 1.01.

$$2099 \frac{L}{h} \times 8h = 16792 \frac{L}{día} = 85639 \text{ Kg/semana}$$

$$85639 \frac{Kg}{semana} \times 0.05 = 4282 \frac{Kg \text{ lodos}}{semana}$$

Tasa de procesamiento

$$\frac{4282 \frac{Kg \text{ lodos}}{semana}}{5 \text{ días}} = 856 \frac{Kg \text{ lodos}}{día} = 107 \frac{Kg \text{ lodos}}{hora}$$

$$\text{Ancho de las correas} = \frac{107 \frac{\text{Kg lodos}}{\text{h}}}{455 \frac{\text{Kg lodo}}{\text{m h}}} = 0.23$$

Balance de sólidos

*Sólidos en la alimentación = sólidos de torta de lodos + sólidos del filtrado*

$$856 \frac{\text{Kg lodos}}{\text{día}} = 0.2675 S + 0.000303 F \quad (1)$$

*tasa de flujo de lodos + tasa de flujo de agua de lavado  
= tasa de flujo de filtrado + tasa de flujo de torta de lodos*

$$16792 \frac{\text{L}}{\text{día}} + 10800 \frac{\text{L}}{\text{día}} = F + S \quad (2)$$

Resolviendo simultáneamente 1 y 2 podemos calcular la tasa de flujo de la torta de lodos  $S = 3174 \left(\frac{\text{L}}{\text{d}}\right)$  y la tasa de flujo del filtrado  $F = 24418 \left(\frac{\text{L}}{\text{d}}\right)$ .

Para la captura de sólidos se utiliza la siguiente fórmula.

$$\text{Captura de sólidos} = \frac{\text{sólidos entrada} - \text{sólidos filtrado}}{\text{sólidos entrada}} = 99.1\%$$

**Anexo 9 Dibujos, planos y láminas del pre diseño de la planta de tratamiento de aguas residuales de la curtiembre Ecuapiel.**

## Anexo 10 Fotografías



Foto 1. Sistema de tratamiento de aguas residuales a escala piloto



Foto 2. Lechada de cal y bomba sumergible



Foto 3. Agitación de la lechada de cal, previo a la toma de muestra.



Foto 4. Tanques de almacenamiento de ácidos y básicos, reactor mezcla.



Foto. 5 Contenedor de almacenamiento de lechada de cal



Foto 6. Columna de absorción de sulfuros

**Anexo 11 Lista de Acrónimos**

TULSMA: Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio de Medio Ambiente

USFQ: Universidad San Francisco de Quito

$S^{2-}$  : Sulfuros

$Cr^{3+}$ : Cromo (III)

$DQO_{total}$ : Demanda química de oxígeno total

$DQO_{soluble}$ : Demanda química de oxígeno soluble

$ST$ : Sólidos Totales

$SST$ : Sólidos suspendidos totales

$SVT$  : Sólidos volátiles totales

$SSV$ : Sólidos suspendidos volátiles

$Cl^-$ : Cloruros

$NH_4^+$  : Amonio

$NO_3$ : Nitratos

$pH$  : Potencial de hidrógeno

$H_2S$ : Acido sulfhídrico

$DBO_5$ : Demanda biológica de oxígeno

$Cr^{6+}$ : Cromo (VI)

$SO_4^{2-}$ : Sulfatos

$UASB$ : Upflow anaerobic sludge reactor

$ASP$ : Activated sludge process

$OD$ : Oxígeno disuelto

$MLVSS$ : Sólidos suspendidos volátiles del licor mezcla

$SDT$ : Sólidos disueltos totales

$POAs$ : Procesos de oxidación avanzada

$Cr(OH)_3$ : Hidróxido de cromo

$MgO$ : Oxido de magnesio

$H_2SO_4$ : Acido sulfhídrico

$NTU$ : Numero de unidades de transferencia

$HTU$ : Altura de las unidades de transferencia

$R$ : Factor de stripping

$NH_3$ : Amoniac