

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

**Estudio de un sistema físico-químico a escala prototipo de tratamiento de
aguas residuales provenientes de una curtiembre**

Pamela Cerón Chafla

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

Quito, diciembre de 2011

Universidad San Francisco de Quito
Colegio de Ciencias Biológicas y Ambientales

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

**Estudio de un sistema físico-químico a escala prototipo de tratamiento de
aguas residuales provenientes de una curtiembre**

Pamela Cerón Chafla

Ródney Peñafiel, Dr. Ing.

Director de la Tesis

Valeria Ochoa, Ph.D

Miembro del Comité de Tesis

René Parra, Ph.D

Miembro del Comité de Tesis

Stella de la Torre, Ph.D

Decana del Colegio de Ciencias Biológicas y Ambientales

Quito, diciembre de 2011

© Derechos de Autor

Pamela Cerón Chafía

2011

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a mi Director de Tesis Ródney Peñafiel por su paciencia, dedicación, apoyo incondicional para la realización de esta investigación y por la confianza depositada en mí a lo largo de estos años de universidad. A Valeria Ochoa y René Parra, miembros de mi Comité de Tesis, por sus enseñanzas, consejos y por todas las oportunidades de las que me han hecho partícipe y han fortalecido mi formación profesional y personal.

A todos mis demás profesores quienes han sabido compartir su conocimiento de forma desinteresada a lo largo de estos cinco años.

A mi familia, en especial a mis padres, mi hermana y mi abuelita por su cariño incondicional, apoyo, confianza y motivación para ser mejor cada día y no rendirme ante nada.

A mis compañeros, amigos y a todas las personas que en mayor o menor medida han aportado para que concluya exitosamente esta etapa de mi vida.

Resumen

La industria de la curtiembre constituye una actividad económica importante en ciertas provincias del país, sin embargo, por las características propias de este proceso genera contaminación en los diferentes componentes ambientales. Uno de los mayormente afectados es el agua con la descarga de efluentes con elevadas concentraciones de materia orgánica, sólidos suspendidos, en diferentes condiciones de acidez o alcalinidad y elementos tóxicos como el sulfuro y el cromo, que ponen en riesgo la integridad del ambiente y la salud de las personas. El presente trabajo de investigación pretende establecer las condiciones más adecuadas para llevar a cabo el tratamiento físico-químico de los principales efluente de la curtiembre: pelambre, curtido y remojo de modo que se obtenga un efluente con concentraciones que cumplan la norma en cuanto a sulfuro y cromo y del cual se hay removido la mayor cantidad de materia orgánica y sólidos posible. Para ello, en primer lugar se determinó la relación de mezcla pelambre/curtido adecuada para lograr su neutralización, posteriormente se determinó la necesidad de la incorporación de un sistema de lechada de cal para la absorción del H_2S removido; a los lodos obtenidos en el proceso de neutralización y que albergan el cromo se los sometió a un proceso de estabilización por solidificación con cemento. Por su parte, el efluente de remojo fue sometido a un proceso de coagulación floculación para remover materia orgánica y sólidos. Se obtuvieron porcentajes de remoción de sulfuro superiores al 99%, de cromo superiores al 98%, de materia orgánica alrededor del 70% y de sólidos suspendidos del 66% con un tiempo de sedimentación de los lodos de 6 días aproximadamente, para disminuir dicho tiempo se estudió la incorporación de un filtro lento que promovió la filtración superficial del efluente y que presentó características similares al que es sometido a sedimentación.

Abstract

Tanning industry is an important economical activity in some provinces of our country. Nevertheless, due to the inner characteristics of this process, pollution in every environmental component is generated. One of the components which is mainly affected is water due to the discharge of effluents with high concentration of organic matter, suspended solids, in different condition of acidity or alkalinity and with toxic elements as sulfide and chromium. These last ones are capable to put in risk the integrity of the environment as well as human health. This investigation tries to establish the conditions which are adequate to develop the physicochemical treatment of the main effluents in tanning industry: unhairing, tanning and soaking. After the treatment, we are going to obtain an effluent with concentrations meeting the national standards for sulfide, chromium and also from which the most part of organic matter and solids has been removed. To accomplish this in first place the best relation in volume (unhairing/tanning) has been determined in order to get the neutralization of these two effluents. Later an absorption system with lime slurry has been incorporated for H₂S absorption. The sludge coming from the process and which contains chromium was submitted to a stabilization-solidification process with Portland cement. To treat soaking effluent a coagulation/flocculation process was employed to remove organic matter and solids. Removal percentages higher than 99% for sulfide, 98% for chromium, 70% for organic matter and 66% for suspended solids with a sedimentation time of six days were achieved. In order to diminish this sedimentation time a slow filter was incorporated to promote surface filtration of the effluent and which presented similar characteristics than the one which is submitted to sedimentation only.

Tabla de Contenido

Tabla de Contenido	vii
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xiii
Lista de Anexos	xvi
1. Introducción.....	2
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivo General.....	5
1.2.2 Objetivos Específicos.....	5
1.3 Justificación.....	6
2. Marco Teórico	8
2.1 Descripción de los principales procesos de Curtición y de los efluentes que se producen	8
2.1.1 Remojo	8
2.1.2 Pelambre.....	8
2.1.3 Desencalado.....	9
2.1.4 Piquelado.....	10
2.1.5 Curtido	10
2.2 Problemas ambientales asociados a la industria del cuero.....	13

2.3	Alternativas de producción más limpia para la industria del cuero	18
2.4	Opciones para el tratamiento de los efluentes de una curtiembre	20
2.4.1	Sistemas físico-químicos.....	20
2.4.2	Sistemas biológicos	26
2.4.3	Sistemas combinados	29
2.5	Sistema alternativo propuesto.....	30
2.5.1	Mezcla controlada de las corrientes de Pelambre y Curtido para lograr la remoción de cromo y sulfuro.....	30
2.5.2	Coagulación/floculación del efluente de Remojo.....	34
3.	Materiales y Métodos.....	36
3.1	Métodos analíticos para caracterizar las aguas residuales	36
3.1.1	Reactivos	36
3.1.2	Métodos Analíticos.....	36
3.2	Métodos de tratamiento de efluentes a escala laboratorio y en el prototipo	40
3.2.1	Neutralización convencional (por separado) de los efluentes de pelambre y curtido	40
3.2.2	Determinación de la relación de mezcla óptima y las condiciones de operación	40
3.2.3	Ensayos de coagulación-floculación.....	41
3.2.4	Descripción del arreglo experimental para el prototipo en el cual se lleva a cabo la neutralización de los efluentes de pelambre y curtido.	42

3.3	Método para tratamiento de los lodos producidos	43
3.3.1	Determinación de la velocidad inicial de sedimentación de lodos	43
3.3.2	Estabilización por solidificación de los lodos de proceso.....	43
4.	Resultados y Discusión	45
4.1	Caracterización de las aguas residuales de los procesos de Pelambre, Curtido y Remojo de la empresa curtidora.....	45
4.2	Tratamiento de los efluentes de Pelambre, Curtido y Remojo en laboratorio	51
4.2.1	Reproducción del tratamiento convencional de neutralización de los efluentes de Pelambre y Curtido bajo condiciones de laboratorio	51
4.2.2	Mezclado de efluentes de Pelambre y Curtido, precipitación de Hidróxido de Cromo y remoción de S^{2-}	53
4.2.3	Coagulación/ floculación del efluente de Remojo.....	68
4.3	Diseño y construcción de un prototipo de tratamiento físico-químico para los principales efluentes de la curtiembre	71
5.	Conclusiones.....	96
6.	Recomendaciones	100
7.	Bibliografía.....	102
	Anexos.....	108
	Anexo 1: Lista de acrónimos	108
	Anexo 2: Protocolos detallados de los métodos analíticos	109

Determinación de Cromo total	112
Determinación de Sulfuro	113
Medición de turbidez	115
Anexo 3: Ejemplos de las curvas de calibración empleadas	116
Anexo 4: Detalle de Cálculos	118
Anexo 5: Fotografías	120
Anexo 6: Hojas de proceso	126

Lista de figuras

Figura 2.1 Diagrama de flujo de los principales procesos de una curtiembre de la provincia del Tungurahua.....	12
Figura 2.2 Representación del Esquema típico para el tratamiento físico-químico de los efluentes de una curtiembre [10]	32
Figura 4.1 Esquema del sistema batch a escala laboratorio para la neutralización de los efluentes de Pelambre y Curtido, absorción del sulfuro en lechada de cal y precipitación del cromo como hidróxido.	61
Figura 4.2 Altura de la posición de la interfase a diferentes tipos para las siguientes concentraciones de lodo de proceso. Leyenda: (♦) 33.08 g l ⁻¹ , (■) 16.54 g l ⁻¹ , (▲) 11.03 g l ⁻¹ , (x) 8.27 g l ⁻¹ y (*) 6.62 g l ⁻¹	66
Figura 4.3 Velocidad de sedimentación [m s ⁻¹] en función de la concentración de sólidos en la mezcla [g l ⁻¹].....	67
Figura 4.4 Esquema del prototipo para la neutralización de los efluentes de Pelambre y curtido, remoción de H ₂ S y absorción del mismo en una lechada de cal, así como también la precipitación del cromo en forma de hidróxido.....	72
Figura 4.5 Balance de masa de sulfuro para el sistema batch de tratamiento físico químico de los efluentes de pelambre y curtido	78
Figura 4.6 Balance de masa de cromo para el sistema batch de tratamiento físico químico de los efluentes de pelambre y curtido	81
Figura 4.7 Diagrama esquemático del filtro lento incorporado al sistema de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido	84

Figura 4.8 Curva de análisis granulométrico de la arena empleada para la elaboración del filtro de flujo descendente acoplado al sistema de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido	86
---	----

Lista de tablas

Tabla 1.1 Parámetros y límites de descarga a cuerpos de agua dulce en el Ecuador.	6
Tabla 2.1 Típicas cantidades de desechos sólidos producidos en las curtiembres [12].....	14
Tabla 2.2 Valores indicativos de calidad del aire en el lugar de trabajo obtenidos en curtiembres con diferente tecnología de producción y variedad de pieles [13]	15
Tabla 2.3 Parámetros de contaminación según las fases de fabricación del cuero [16]	17
Tabla 4.1 Caracterización del efluente de Pelambre.....	45
Tabla 4.2 Caracterización del efluente de Curtido	46
Tabla 4.3 Caracterización del efluente de Remojo	46
Tabla 4.4 Parámetros analizados para los efluentes de pelambre, curtido y remojo con los valores obtenidos para laboratorio y los reportados en bibliografía.	51
Tabla 4.5 Análisis del tratamiento convencional de los efluentes de pelambre y curtido	52
Tabla 4.6 Experimentos batch del tratamiento alternativo a diferentes relaciones de volumen de pelambre/curtido (con agitación)	55
Tabla 4.7 Experimentos batch del tratamiento alternativo a diferentes relaciones de volumen de pelambre/curtido (con aireación)	56
Tabla 4.8 Determinación de las concentraciones de las diferentes especies de sulfuro al pH de la mezcla Pelambre/Curtido [43]	58
Tabla 4.9 Parámetros de diseño para el sistema batch a escala laboratorio del tratamiento alternativo de los efluentes de Pelambre y Curtido.	60
Tabla 4.10 Principales parámetros caracterizados para el sistema batch a escala laboratorio para el tratamiento alternativo de los efluentes de Pelambre y Curtido	62

Tabla 4.11 Velocidades de sedimentación a diferentes concentraciones del lodo de proceso..	67
Tabla 4.12 Determinación de la dosis óptima y el pH para la coagulación-floculación del efluente de Remojo	70
Tabla 4.13 Remoción de sólidos suspendidos y DQO a la concentración óptima del coagulante	70
Tabla 4.14 Principales parámetros caracterizados para los efluentes de Pelambre y Curtido a ser utilizados en los ensayos del prototipo	73
Tabla 4.15 Principales parámetros de operación del sistema batch de tratamiento físico químico de los efluentes de pelambre y curtido	74
Tabla 4.16 Porcentajes de remoción de sulfuro y cromo obtenidos en las pruebas optimizadas del sistema batch de tratamiento físico químico de los efluentes de Pelambre y Curtido	75
Tabla 4.17 Porcentajes de recuperación de sulfuro y cromo en la lechada de cal y los lodos de proceso obtenidos en las pruebas optimizadas del sistema batch de tratamiento físico- químico de los efluentes de Pelambre y Curtido.....	76
Tabla 4.18 Datos para el balance teórico de sulfuro para el sistema de tratamiento físico- químico de los efluentes de pelambre y curtido	80
Tabla 4.19 Parámetros caracterizados en función del tiempo de sedimentación para el efluente obtenido del proceso de neutralización del pelambre y curtido.	82
Tabla 4.20 Caracterización del efluente obtenido del proceso de tratamiento físico-químico de las aguas residuales de pelambre y curtido	82
Tabla 4.21 Cumplimiento de la normativa ambiental vigente del efluente obtenido del proceso de tratamiento físico-químico de las aguas residuales de pelambre y curtido	83

Tabla 4.22 Análisis granulométrico de la arena empleada para la elaboración del filtro de flujo descendente acoplado al sistema de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido.	85
Tabla 4.23 Propiedades típicas de la arena como material filtrante [14]	87
Tabla 4.24 Comparación de los porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el efluente obtenido del tratamiento físico-químico de las aguas residuales de pelambre y curtido, sometido ya sea a sedimentación de los lodos de proceso o a filtración lenta	88
Tabla 4.25 Determinación de la relación de mezcla muestra-cemento-agua óptima para la estabilización de los lodos generados durante el proceso de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido	92
Tabla 4.26 Concentraciones de cromo en los diferentes procesos llevados a cabo en el tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido	93
Tabla 4.27 Disminución del porcentaje de absorción de sulfuro de la lechada de cal empleada como medio de absorción.....	95
Tabla 4.28 Concentración de ácido sulfhídrico en el aire expresado en ppm y su efecto sobre la salud humana [3].....	95
Tabla a.1 Detalle de la preparación de muestras y estándares para la determinación de la DQO	112
Tabla a.2 Valores de α para diferentes valores de pH de la lechada de cal	119

Lista de Anexos

Anexo 1: Lista de acrónimos.....	108
Anexo 2: Protocolos detallados de los métodos analíticos	109
Anexo 3: Ejemplos de las curvas de calibración empleadas	116
Anexo 4: Detalle de Cálculos	118
Anexo 5: Fotografías.....	120
Anexo 6: Hojas de proceso.....	126

1. Introducción

1.1 Antecedentes

La industria del cuero a nivel de las provincias del centro del país es una de las más importantes, centrándose la producción en la provincia de Tungurahua, con aproximadamente el 90% de la misma a nivel nacional [1]. Este porcentaje es congruente con lo indicado por la Cámara de Calzado de Tungurahua, según la cual existen alrededor de 50 empresas y 1500 locales artesanales dedicados a esta actividad en dicha provincia [1]. Sin embargo, esta producción está asociada a un considerable número de impactos ambientales que contribuyen a deteriorar la calidad de vida de las poblaciones aledañas y la salud de los ecosistemas en donde las curtiembres se han asentado. Dentro de los principales problemas ambientales asociados a esta industria podemos mencionar: elevado consumo de agua (30 a 35 l/kg de cuero procesado) [2], y el uso de químicos como sulfuro y sales de cromo trivalente en los procesos de pelambre y curtido respectivamente, los cuales disminuyen considerablemente la calidad del efluente de proceso [3]. Además éste efluente contiene altos valores de sólidos en suspensión, DQO, DBO₅ por la utilización de los mencionados químicos y por las características propias de las pieles (elevado contenido de materia orgánica) [3].

Los sólidos suspendidos constituyen un problema pues afectan a las características físicas del agua (turbidez, color); la materia orgánica disminuye la concentración de oxígeno disuelto pues el mismo es empleado para su oxidación. El sulfuro, empleado en el proceso de pelambre o depilado, al transformarse en ácido sulfhídrico (proceso dependiente del pH) genera

numerosos problemas tanto para la vida acuática de los ríos como para el ambiente propio de trabajo y la salud de los trabajadores [4].

El sulfuro de hidrógeno, tanto en los animales como en los humanos, se distribuye a través de la sangre a los pulmones, cerebro, corazón, hígado y riñones [4]. El umbral olfatorio del H₂S se da a una concentración menor a 0.1 ppm; a concentraciones de 0.14 ppm se produce parálisis olfatoria y pocas inhalaciones (durante 30-60 minutos) de concentraciones ligeramente mayores a 0.70 ppm, pueden causar grave intoxicación e incluso la muerte [5]. Las concentraciones tolerables, según la Organización Mundial de la Salud son de 0.10 ppm para exposiciones por inhalación a corto plazo (1-14 días) y de 0.020 ppm para dichas exposiciones pero a mediano plazo (> 90 días) [5]. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos indica por su parte una concentración de referencia (RfC¹ por sus siglas en inglés) de 1.4 ppb [4] derivada de estudios con animales de laboratorio.

La toxicidad de las sales de cromo, depende básicamente del pH y su estado de oxidación. El cromo (III) se considera un nutriente que en grandes cantidades resulta ser tóxico, además en su forma biológica activa facilita la interacción de la insulina con su sitio receptor así como el metabolismo de otras biomoléculas [6]. El National Research Council de los Estados Unidos ha seleccionado el intervalo entre 0.71 y 2.9 $\mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ como la ingesta diaria adecuada de cromo para la dieta de un adulto de 70 kg [6]. El cromo (VI) es más tóxico y capaz de producir efectos crónicos (cáncer de pulmón) según investigaciones realizadas en animales y corroborados en estudios epidemiológicos a nivel ocupacional [6]. Según los citados estudios, se ha establecido una concentración de Referencia (RfC) de 0.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ para partículas de

¹ Esta concentración hace referencia a la exposición diaria por inhalación de una población para la que no existe un riesgo apreciable de que efectos nocivos se presenten durante el tiempo de vida [4]

cromo hexavalente. El riesgo unitario por inhalación (asociado a los casos de cáncer en exceso a presentarse) es de $1.16 \times 10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$ [6].

Lo indicado anteriormente provee de características tóxicas al efluente de curtido, el cual como práctica común ha sido descargado a los cuerpos de agua sin tratamiento previo. No obstante, por el endurecimiento de la normativa ambiental y la mayor preocupación ambiental de las empresas, se está buscando alternativas de tratamiento rentable y eficiente para los efluentes ya sea del tipo físico-químico, biológico o sistemas combinados.

La experiencia en el medio industrial ha demostrado que los sistemas físico químicos (por las características de toxicidad del efluente) resultan en la mejor alternativa para el tratamiento de las aguas residuales; es por ello que para el diseño del sistema de tratamiento que será objeto de esta investigación, se tendrá en cuenta esta premisa y el tratamiento aplicado tendrá componentes físico químicos para la remoción de sólidos, cromo, sulfuros y materia orgánica.

1.2 Objetivos

1.2.1 *Objetivo General*

- El objetivo general del proyecto es desarrollar un sistema físico-químico de tratamiento de aguas residuales cuya aplicación sea factible para una empresa curtidora, consiguiendo de este modo disminuir los riesgos ambientales y a la salud humana.

1.2.2 *Objetivos Específicos*

- Desarrollar un sistema de tratamiento de aguas residuales a escala laboratorio que permita la remoción de los siguientes contaminantes de los efluentes de los procesos de remojo, pelambre y curtido de una curtiembre: cromo, sulfuro, sólidos totales en suspensión y materia orgánica como DQO.
- Estabilizar los lodos producidos en el tratamiento de las aguas residuales.
- Diseñar y construir un prototipo del sistema de tratamiento físico-químico de aguas residuales (pelambre y curtido) de una curtiembre.

1.3 Justificación

A nivel mundial, la industria del curtido es una de las más contaminantes [7] y año a año debe invertir considerables sumas de dinero para tratar sus efluentes para así cumplir con los parámetros ambientales y evitar sanciones de tipo económico o jurídico bien establecidas.

En nuestro país, la situación de las empresas de curtiembre no es la excepción del escenario internacional [8]. No obstante, la actividad industrial ha comenzado a ser regulada con mayor énfasis desde el establecimiento de legislación ambiental importante como lo es el “Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria” que en el Anexo I del Libro VI de Calidad Ambiental estipula los parámetros de descarga de efluentes a alcantarillado y a cuerpos de agua dulce, en las tablas 11 y 12 respectivamente. En la Tabla 1.1 se recogen los principales parámetros a ser considerados durante esta investigación y la norma de descarga según la legislación ambiental vigente tanto para los cuerpos de agua dulce como para el alcantarillado público.

Tabla 1.1 Parámetros y límites de descarga a cuerpos de agua dulce en el Ecuador.

Parámetro	Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce	Límites de descarga al alcantarillado público
S ²⁻ [mg l ⁻¹]	0.5	1
Cr [ppm]		2-5
pH	5-9	5-9
DQO total [mg l ⁻¹]	250	500
SST [mg l ⁻¹]	100	220

Por otro lado, la provincia de Tungurahua ha comenzado a tener protagonismo en materia ambiental al contar con la Dirección Regional del Ministerio del Ambiente para la zona centro (según Acuerdo N° 175 publicado en el Registro Oficial N° 509 del 19 de febrero del 2009), es por ello que actividades como la del curtido pasarán a ser controladas y fiscalizadas más de cerca por las autoridades de modo que las empresas cumplan con los parámetros de descarga y no opten por malas prácticas ambientales como la descarga de sus efluentes sin ningún tipo de tratamiento al alcantarillado o a cuerpos de agua.

Cabe indicar también que la empresa que ha proporcionado las aguas residuales con las cuales se diseñará el sistema de tratamiento, cuenta con una producción mensual promedio de 1000 pieles crudas siendo su producción principalmente para calzado escolar. Dentro de sus políticas empresariales, la responsabilidad ambiental está estipulada; sin embargo, para hacerla evidente la empresa necesita una alternativa de tratamiento de sus efluentes acorde a su realidad y cuya relación costo / beneficio sea la mejor. Por lo mencionado anteriormente y por el contexto jurídico y de políticas ambientales vigente, el diseño de un sistema de tratamiento físico-químico para el tratamiento de los principales efluentes de una curtiembre, resulta un proyecto necesario que contribuirá a la optimización de los procesos internos, a incrementar la rentabilidad y a salvaguardar la integridad del ecosistema circundante.

2. Marco Teórico

2.1 Descripción de los principales procesos de Curtición y de los efluentes que se producen

A continuación se describen los principales procesos que se desarrollan en la curtiembre y cuyos efluentes serán objeto de análisis de esta investigación.

2.1.1 Remojo

Las pieles previamente saladas y secas, son seccionadas en mitades longitudinales (bandas) y se sumergen durante 24 horas en agua, para lograr su ablandamiento y eliminar la sal y la suciedad (sangre, tierra, estiércol) que traen inicialmente [9]. Dependiendo del tipo de piel, del proceso y de las condiciones climáticas, se debe emplear bactericidas como agentes conservantes y para minimizar el daño que pudieran ocasionar las bacterias a las pieles. Este proceso se lleva a cabo en piscinas y el consumo de agua en el mismo oscila entre el 200 y 400% respecto al peso de la piel [10]. Concluido el proceso de remojo, las pieles son sometidas a un lavado previo al proceso de pelambre [11].

2.1.2 Pelambre

Los objetivos principales de esta operación son: depilar la piel, eliminando los materiales hechos de queratina (pelo, raíces de pelo y epidermis) y encalar la misma a fin de hincharla en forma homogénea, preparándola de este modo para el curtido y al mismo tiempo removiendo algunas albúminas, muco-polisacáridos y grasas [11].

Convencionalmente el proceso de pelambre (con destrucción de pelo) se lleva a cabo empleando sulfuro de sodio (Na_2S) y un álcali como la cal apagada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [11]. El tiempo

de proceso oscila entre 8 a 24 horas, se lleva a cabo en el bombo o fulón y el consumo de agua oscila entre el 50 y 65% respecto al peso de la piel [9].

2.1.2.1 Descarne

El descarne es una operación que consiste en la separación, por corte mecánico, de los residuos de carne, grasa subcutánea y tejido conectivo de la piel [10]. Usualmente se la realiza después del pelambre, sin embargo, también puede ser realizada antes para ahorrar insumos y mejorar la calidad del cuero [11]. Este proceso no genera descargas líquidas.

2.1.2.2 Dividida

En este proceso se emplea una máquina denominada divididora para dividir a las pieles en dos secciones: flor (parte externa) y costra (parte interna) [10]. Uno de los objetivos de esta actividad, es entregar pieles más delgadas que absorban mejor los reactivos químicos durante el curtido. Cabe indicar que este proceso no genera descargas líquidas.

2.1.3 Desencalado

Su objetivo primordial es remover la cal de la piel, usando principalmente sales de amonio (cloruro y/o sulfato) ya que un simple lavado no permite eliminar toda la cal [11]. Además el desencalado permite neutralizar la piel, detener su hinchamiento y remover el sulfuro remanente, para lo cual también es necesario la adición de agua y reactivos químicos como el bisulfito de sodio y en otros casos agentes tensoactivos [11]. Este proceso se lleva a cabo en el bombo y una vez concluido el mismo las pieles son lavadas nuevamente antes de ingresar al proceso de piquelado [9]. Se emplea un porcentaje de agua igual al 200% sobre el peso de la piel que ingresa a la operación [10].

2.1.4 Piquelado

Este proceso tiene como objetivo principal otorgar a las pieles el pH requerido para la operación de curtido (entre 2.8 y 3.5) [10]. Comúnmente se emplea ácido sulfúrico/ ácido fórmico y cloruro de sodio. Éste último se emplea en un 6% del peso de la piel que ingresa a la operación para lograr una inhibición total al hinchamiento ácido [11]. En este proceso también se pueden añadir fungicidas para una mejor preservación de las pieles.

2.1.5 Curtido

Su propósito fundamental radica en convertir a las pieles en material no putrescible [11]. Los agentes curtientes empleados ya sean sales metálicas (cromo, aluminio, titanio y circonio), compuestos fenólicos o compuestos orgánicos sintéticos, se fijan en las fibras de colágeno a través de uniones cruzadas para darles mayor estabilidad [10]. Esta operación tiene una duración entre 8-12 horas, se la realiza a una temperatura de 40°C y se emplea una cantidad de sales de cromo (Cr_2O_3) de aproximadamente el 7 a 8% con relación al peso de las pieles a curtir [10]. Se necesita utilizar adicionalmente en este proceso un agente basificante para alcanzar un pH de alrededor de 3.8 a 4.2 para lograr una adecuada fijación del cromo pero evitando que el mismo llegue a precipitar.

A continuación del curtido ocurren operaciones complementarias como Neutralización, Rebajado y Gamuzado (operaciones que no son consideradas procesos húmedos), Recurtido-Teñido y los Lavados, cuyos efluentes no serán objeto de esta investigación.

En la Figura 2.1 se presenta un diagrama de flujo de los principales procesos descritos en esta sección para una curtiembre de la provincia de Tungurahua. Se ha tomado como base de cálculo 100 pieles crudas con un peso promedio de 20 kg por piel. Los respectivos consumos

de agua y químicos así como otras condiciones del proceso, han sido tomados de las hojas de proceso que han sido provistas por la empresa. En el Anexo 6 se muestran las respectivas hojas de proceso.

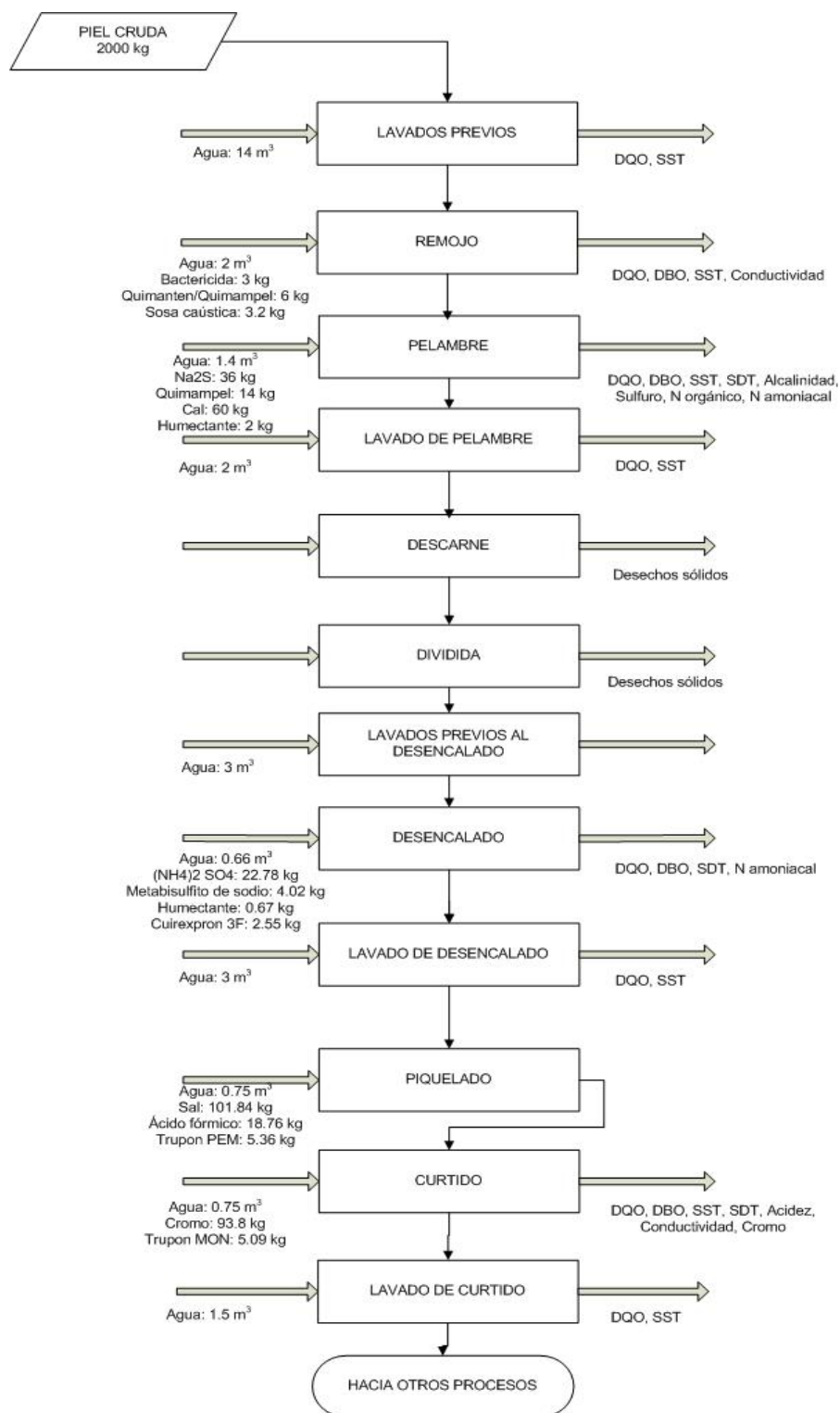


Figura 2.1 Diagrama de flujo de los principales procesos de una curtiembre de la provincia del Tungurahua

2.2 Problemas ambientales asociados a la industria del cuero

Los problemas ambientales que se presentan en la elaboración del cuero son varios y están asociados a los diferentes componentes ambientales: agua, aire, suelo. Se estima que una tonelada de pieles crudas genera 600-800 kg de desechos sólidos, entre 15 a 50 m³ de efluente conteniendo 250 kg de DQO, 100 kg DBO y para el procesamiento de la misma se emplean 500 kg de diferentes químicos de los cuales apenas entre el 40 y 50% se absorben en la piel, [10]. Cabe indicar también que entre un 20 y 50% del peso de la piel se añade como químicos inorgánicos y entre un 3 y 40% como químicos orgánicos, éstos últimos contribuyen en pequeñas cantidades a los valores de DQO y DBO[10].

Los desechos sólidos están constituidos principalmente por material orgánico como proteínas, grasas, suciedades y químicos de proceso. Estos desechos pueden ser recuperados, por ejemplo los residuos del descarte se emplean para la fabricación de gelatinas y colas de carpintero [9], estabilizados y depositados en rellenos sanitarios o incinerados [10]. En la Tabla 2.1 se indica los principales tipos de desechos producidos durante la curtición de cueros así como también sus cantidades típicas por unidad de peso de cuero salado.

Tabla 2.1 Típicas cantidades de desechos sólidos producidos en las curtiembres [12]

Componente	Cantidad de desechos (kg) por 1000 kg de cuero salado
Recortes	120
Desecho del descarte	70-230
Residuos del rebajado	99
Desechos de la dividida	115
Residuos del pulido	2
Recortes del terminado	32
Sólidos en el tratamiento de lodos (de existir)	120

Las emisiones al aire de sustancias tóxicas como el sulfuro de hidrógeno, amoníaco, mercaptanos, solventes orgánicos y malos olores pueden alcanzar niveles críticos si los procesos no funcionan adecuadamente [13]. Un monitoreo constante de las emisiones en los sitios de trabajo se hace necesario para salvaguardar la salud de los trabajadores [14]. En la Tabla 2.2 se presentan valores indicativos de calidad del aire en el lugar de trabajo correspondiente a curtiembres [13].

Tabla 2.2 Valores indicativos de calidad del aire en el lugar de trabajo obtenidos en curtiembres con diferente tecnología de producción y variedad de pieles [13]

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

A pesar de la contaminación que puede producirse tanto por residuos sólidos como por emisiones al aire, el consumo de agua y los efluentes líquidos de proceso constituyen la mayor problemática ambiental de las curtiembres. Por ejemplo, los químicos empleados (sulfuro, cal, sal, cromo, biocidas, surfactantes y solventes orgánicos) al no tener procesos 100% eficientes permanecen a concentraciones considerables en los efluentes de proceso [15]. En el caso del cromo y del sulfuro, se producen efluentes con cantidades elevadas de los mismos (5-6 kg para el primero y 10 kg para el segundo considerando un volumen de agua residual entre 15-50 m³) [10]; además como se ha mencionado anteriormente en la sección de antecedentes, los mismos son sumamente tóxicos. Tanto el proceso de pelambre como el de curtido, según pruebas de toxicidad realizadas, representan el 100% de la toxicidad de los efluentes de una curtiembre [15].

Los sólidos suspendidos (de los cuales el 55% proviene del proceso de pelambre) afectan a las características físicas del efluente (color, turbidez) [15]. La salinidad (proveniente en un 60% del proceso de remojo) también representa un problema pues afecta a la conductividad y a la concentración de cloruros en el efluente [15]. Por su parte, la alcalinidad y la acidez de los efluentes de pelambre y curtido respectivamente representan un problema pues los mismos no pueden ser descargados sin ser previamente neutralizados [15].

Los altos valores de DQO y DBO (a los que el proceso de pelambre contribuye en un 80% aproximadamente) están asociados principalmente a la presencia del pelo, las proteínas y sus productos de degradación así como también a los tensoactivos [13]. Al efectuarse descargas directas sobre los cuerpos de agua, la cantidad de oxígeno disuelto se ve afectada por la presencia de materia orgánica y por ende disminuye la calidad del agua [15].

En la Tabla 2.3 se puede evidenciar un resumen del aporte de cada efluente del proceso de fabricación del cuero a la carga contaminante total como descarga líquida de la curtiembre.

Tabla 2.3 Parámetros de contaminación según las fases de fabricación del cuero [16]

Parámetros de la polución	Efluente Total	Remojo	Pelambre	Desencalado	Piquelado- Curtición	Restantes
DBO ₅ [kg t ⁻¹] %	75-90 100%	7-9 10%	52-63 70%	2.5 3.8%	1 1.2%	11.5 - 14.5 15%
DQO [kg t ⁻¹] %	200-220 100%	30-33 15%	110-120 56%	6 3%	2 1%	50-58 25%
Materiales oxidables ² [kg t ⁻¹] %	110-130 100%	14-17 30%	70-82 64%			14-17 23%
Sólidos suspendidos [kg t ⁻¹] %	140 100%	7 5%	77 55%			56 40%
Salinidad [kg t ⁻¹] %	250-350 100%	150-210 60%		20-30 8%	60-90 25%	17-25 7%
Toxicidad [Eq t ⁻¹] ³ %	2.5 100%		1.9 76%		0.6 24%	

² Asociados a los sólidos volátiles

³ Estas unidades se obtienen al dividir la concentración observada del contaminante por las toxicidades críticas relativas hacia la especie *Daphnia magna* obtenidas de la literatura [17]

2.3 Alternativas de producción más limpia para la industria del cuero

Los métodos de producción más limpia constituyen la aplicación continua de una estrategia ambiental, preventiva e integrada, en los procesos productivos, los productos y los servicios, para incrementar la eficiencia y reducir los riesgos pertinentes a los seres humanos y al ambiente[13]. Cuando se aplica a procesos productivos se orienta a la conservación y ahorro de materias primas, la reducción y minimización de la cantidad y peligrosidad de residuos y la sustitución de materias primas peligrosas que ocasionen impactos negativos [13].

Para la industria del curtido se pueden mencionar las siguientes alternativas de producción más limpia como las principales:

- Pelambre sin destrucción de pelo: En el mismo en lugar de emplear un agente reductor como el sulfuro de sodio en grandes cantidades para la destrucción del pelo, únicamente se inmuniza al pelo empleando cal para que pueda ser fácilmente removido de la piel, parcialmente degradado con el sulfuro de sodio en menores cantidades y luego retirado por filtración, disminuyendo así la carga de contaminación del efluente. Por ejemplo, se tiene una reducción del 30% aproximadamente de la DQO, un 69% de los sólidos suspendidos y un 50% de los sulfuros [13]. Adicionalmente, este proceso provee mayor calidad a la piel y promueve un ahorro en el consumo de químicos y además el pelo recuperado tiene un potencial valor comercial que debería ser explotado[13].
- Recirculación de cromo: El principio de este proceso se asocia a la precipitación del cromo como hidróxido insoluble empleando un álcali (hidróxido de sodio a un pH de

8.5), luego se produce la separación del sólido por filtración, decantación, centrifugación y luego se lo re-disuelve con ácido para incorporarlo nuevamente al proceso [13]. El cromo en el efluente se reduce en un 98% y los sólidos suspendidos en un 80% [13].

- Reducir el consumo de químicos: En el caso del pelambre para reducir el consumo de sulfuro se pueden utilizar agentes depilantes menos contaminantes como enzimas (proteasas de origen vegetal, bacterial o de hongos) y aminas, trabajando a pH entre 7.5 – 9 y temperaturas alrededor de los 30°C [10] . En el caso del curtido, llevar a cabo la dividida después de las operaciones de encalado facilita la penetración del cromo reduciendo la cantidad empleada en el proceso[10].
- Control de los parámetros del proceso: Cambiando parámetros del proceso como la temperatura, el pH, los niveles del baño se puede incrementar la absorción del cromo, mejorando el proceso de curtición[10].
- Reducción del consumo de agua: Para optimizar el consumo de agua en los procesos de fabricación del cuero se puede optar por la incorporación de sistemas de control (medidores de flujo y válvulas) y la realización de mantenimientos preventivos de la maquinaria. Por otro lado, se pueden realizar lavados batch en lugar de lavados que funcionen en modo continuo, optimizar el consumo de agua en los baños que se llevan a cabo en los bombos, reduciendo el tamaño de los equipos y controlando las condiciones de proceso. La opción del reuso de agua también debe ser considerada

para procesos no tan críticos como el remojo y los lavados, pero siempre teniendo en cuenta la posible presencia de químicos que afecten el proceso[10].

2.4 Opciones para el tratamiento de los efluentes de una curtiembre

Como se ha visto anteriormente los efluentes obtenidos de los procesos de la curtiembre se caracterizan por tener una elevada carga contaminante y por ello no pueden ser descargados al alcantarillado ni a cuerpos de agua dulce sin recibir un tratamiento previo. Dependiendo de los contaminantes presentes y las características propias del efluente, puede ser sometido a tratamientos físico-químicos, biológicos o una combinación de ellos para mejorar el rendimiento y la flexibilidad de los mismos. A continuación, se describen los principales tratamientos que en la actualidad se están dando a los efluentes combinados o aislados de las curtiembres.

2.4.1 *Sistemas físico-químicos*

Los sistemas físico-químicos se caracterizan porque los cambios ocurren debido a la aplicación de fuerzas físicas que trabajan conjuntamente con reacciones químicas para lograr un efectivo tratamiento del agua residual cruda [14].

2.4.1.1 *Para el tratamiento del efluente combinado de curtiembre*

- Electrocoagulación: Para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos del efluente combinado de curtiembre se han probado técnicas de electrocoagulación en reactores con placas de hierro o hierro-aluminio [17]. A un pH entre 7-9, una densidad de corriente eléctrica de $22.4 \text{ [A m}^{-2}\text{]}$ y a un flujo de alimentación del efluente mezclado de $3.67 \text{ [l min}^{-1}\text{]}$ se encontraron porcentajes de remoción de SST, DQO, DBO, aceites y grasas, color, y cromo de más del 95% asociado a un tiempo de electrólisis de 20 minutos [7]. A pesar de la eficiencia del tratamiento el mismo presenta problemas para remoción de sulfuro (el mismo debe ser previamente oxidado lo que implica costos e incorporación de otras tecnologías) y es muy dependiente del pH inicial del agua así como también del flujo a tratar [7]. No obstante, en otro estudio empleando electrocoagulación y el proceso Electro-Fenton⁴ se consiguieron porcentajes de remoción de sulfuro del 85 al 90%, SST del 70%, DQO entre el 46 y 54% y cromo del 97%, lo que indica que esta técnica debido a las características que adquiere el efluente combinado de la curtiembre es aplicable y se obtienen muy buenos resultados [18].
- Coagulación química: Para este proceso se emplean sales de aluminio o hierro (sulfato de aluminio y cloruro férrico) para promover la formación de flóculos a un determinado pH y que así las partículas sedimenten [14]. Song, Williams y Edyvean (año) realizaron estudios de este proceso para el efluente combinado de curtiembre obteniendo porcentajes de remoción de SST del 70% (incorporando centrifugación),

⁴ El sistema Electro-fenton constituye un proceso de oxidación en el que el Fe (II) en presencia de peróxido de hidrógeno se oxida a Fe (III) y produce aniones y radicales oxhidrilo. A continuación el Fe (III) en presencia del mismo peróxido de hidrógeno se reduce a Fe (II) y genera un radical peróxido así como también un protón, los cuales sirven para regenerar el peróxido de hidrógeno y que la reacción se siga llevando a cabo [19].

30-37% de DQO, 74-99% de cromo (dependiendo de la concentración inicial), a un pH de alrededor de 7.5 y una concentración de 800 mg l⁻¹ de coagulante [19]. Este proceso no resulta tan eficiente para el efluente combinado pero probablemente para efluentes aislados caracterizados por su elevada concentración de sólidos suspendidos presente mejores resultados [19].

- Procesos de oxidación: Empleando sistemas en base a H₂O₂ acoplados a luz UV se han conseguido porcentajes de remoción del 60% de la DQO con un tiempo de reacción de 4 horas[20]. Empleando hipoclorito de sodio como agente oxidante, se han llegado a conseguir porcentajes de remoción del 76% de la DQO partiendo de concentraciones iniciales de más de 3000 mg l⁻¹ [20]. Cuando se emplea ozono como agente oxidante a un flujo de 42.8 mg min⁻¹ durante un tiempo de alimentación de 5 minutos se encuentran remociones del 60% de la DQO, si se incrementa el flujo de entrada y el tiempo de reacción se han llegado a conseguir remociones de hasta 92% [20].

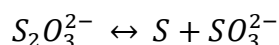
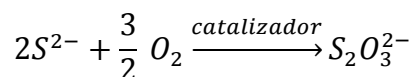
2.4.1.2 Para la remoción de sulfuros del efluente de pelambre

- Oxidación con peróxido de hidrógeno en condiciones alcalinas: La reacción a ocurrir se indica a continuación:



La eficacia de la reacción se acerca al 100% de remoción de sulfuro debido a que el H₂O₂ se agrega en condiciones controladas y el medio de la reacción se mezcla a fondo promoviendo el pH alcalino donde el peróxido incrementa su reactividad [21].

- Oxidación catalítica (con oxígeno y catalizador) del sulfuro a tiosulfatos y sulfatos: En la misma el oxígeno disuelto en el líquido a tratar reacciona con el sulfuro de acuerdo a la siguiente reacción global [3].



La velocidad de oxidación del sulfuro depende de la absorción de oxígeno (disolución y acceso a la zona de aireación) y del catalizador (naturaleza, concentración, forma de adición). Como catalizadores se emplean sales de manganeso, como el sulfato tetrahidratado de manganeso. Trabajando a una intensidad de aireación de 0.3 [m³ aire/min m⁻³ de agua], una concentración de catalizador de 100 mg l⁻¹ permite reducir la concentración inicial de sulfuro de 2000 mg l⁻¹ a cerca de 20 mg l⁻¹ en un tiempo comprendido entre 4 y 6 horas [3]

Como desventajas de este proceso se tiene el tiempo requerido para la eliminación completa de los sulfuros (ya mencionado anteriormente), el gasto en químicos de precio considerable (sales de manganeso) y los costos de energía asociado a la aireación [22].

- Precipitación con sales de hierro (II) y aireación: Debido a la aireación se forma hidróxido de hierro (III) y azufre, el hidróxido precipita arrastrando componentes orgánicos y al azufre formado. Desventajas: formación de un volumen considerable de lodo, así como también de no ocurrir una sedimentación adecuada las sales de hierro proveen una coloración café a los efluentes [10].

- Acidificación con un ácido fuerte (hasta pH entre 5- 5.5), seguido de la desorción del H_2S y su posterior absorción en NaOH, formándose una solución concentrada de Na_2S que puede ser reutilizada en el proceso de pelambre pues contiene un 95-97% de los sulfuros removidos. Como principal ventaja se puede indicar los porcentajes de remoción (más del 97-99% para el sulfuro) y como desventaja se tiene el consumo de químicos y el gasto energético requerido en aireación [22, 23].

2.4.1.3 Para la remoción de cromo del efluente de curtido

- Precipitación de cromo con álcalis y posterior disolución: Este es un proceso dependiente del pH (el valor debe estar dentro de la zona de precipitación teórica del metal) y de la concentración inicial del mismo. Se pueden emplear diferentes compuestos, dependiendo de las necesidades operativas en el proceso y de los costos [10]. A continuación se mencionan algunos de los principales álcalis y sus ventajas y desventajas de uso:
 - Hidróxido de calcio: Empleando el mismo, a un pH entre 8 y 9 se logra la precipitación del cromo en forma de hidróxido (porcentajes de remoción de alrededor del 99%). Sin embargo, empleando este álcali se obtiene una considerable cantidad de lodo (365 ml de los 500 ml de agua residual corresponden a lodo de proceso) y la consistencia del mismo no promueve su adecuada sedimentabilidad [24].
 - Hidróxido de sodio y carbonato de sodio: Estos reactivos favorecen una precipitación rápida, sin embargo una de sus mayores desventajas es la elevada

generación de lodo. Si al proceso se añaden polielectrolitos éstos facilitan la coagulación y precipitación rápida [10].

- Óxido de magnesio: Se produce una precipitación lenta a un pH entre 7-9 [24, 25], en la misma se emplea menor cantidad de reactivo y se produce un lodo más denso susceptible a decantación. Como la principal desventaja de este método se tiene la interferencia de grasas y proteínas para la sedimentación del hidróxido [24]. Complementario a la utilización de este reactivo se han realizado pruebas con sonicación a 0.12 W cm^{-3} para favorecer la sedimentación de las partículas y disminuir los tiempos de sedimentación de 3 horas a 1 aproximadamente [26].

El orden de efectividad de remoción de cromo para los álcalis es el siguiente: Hidróxido de calcio > Hidróxido de sodio > Hidróxido de amonio > Carbonato de sodio [24]

Adicionalmente, al cromo recuperado en forma de hidróxido se lo puede re-disolver empleando ácido sulfúrico concentrado e incorporarlo nuevamente al proceso en una relación 2:1 (dos partes de sales nuevas de cromo por una parte de sales de cromo regeneradas) [10].

- Adsorción del cromo en intercambiadores catiónicos: Para este proceso se han empleado resinas a base de sílice-alúmina a las que se les agrega un grupo carboxilato para mejorar el desempeño en la formación de complejos con las especies de cromo [27, 28]. El cromo (III o VI) se recupera de la resina a través de un proceso de elución con piridina, ácido di carboxílico y solución buffer de fosfato. Los experimentos que se

han llevado a cabo en columnas empacadas con la resina, partiendo de concentraciones iniciales de $3145 \pm 24 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Cr (III) arrojan porcentajes de remoción del 97.2% [27, 29]. Sin embargo, estos procesos son muy costosos (regeneración del material) y altamente dependientes de la capacidad de intercambio iónico, la temperatura, de la concentración del metal, del pH y del tiempo de contacto/agitación [27]. Cabe indicar también que otros adsorbentes también han sido utilizados para la remoción de cromo, por ejemplo, una mezcla de aluminosilicato con carbón activado (con una capacidad de adsorción de 92 mg g^{-1}) [30] así como también carbón activado elaborado a partir de desechos agrícolas (capacidad de adsorción de 39.5 mg g^{-1}) [31].

- Coagulación química: Zouboulis et al., realizaron investigaciones para remoción de cromo (tratamiento secundario a una remoción previa en una planta de tratamiento) empleando coagulantes como el sulfato de aluminio y el cloruro de polialuminio⁵ a diferentes pH [32]. Encontraron que a un pH de 8, una dosis de coagulante de 100 mg l^{-1} se obtuvieron concentraciones de cromo de 0.45 mg l^{-1} y una turbidez de 15.7 NTU [32].

2.4.2 *Sistemas biológicos*

Los sistemas biológicos de tratamiento de aguas residuales se caracterizan por emplear microorganismos ya sea para transformar los constituyentes biodegradables (disueltos o particulados) en productos finales aceptables; también para capturar e incorporar coloides suspendidos y no sedimentables en flóculos biológicos o biofilms; transformar o remover

⁵ Polímero inorgánico catiónico de fórmula $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ [33]

nutrientes como nitrógeno, fósforo y en ocasiones compuestos y constituyentes traza específicos[14]. Cabe indicar que la literatura menciona que para la poder llevar a cabo los diferentes tratamientos biológicos (especialmente los de tipo aerobio) se debe realizar la operación de remoción de sulfuro [33].

2.4.2.1 Tratamientos aerobios

- Lodos activados: Empleando efluentes sedimentados de curtiembre como alimentación al tanque de aireación y con una concentración de sólidos suspendidos volátiles en el licor mezcla (MLSSV por sus siglas en inglés) de 3500 mg l^{-1} se consiguen porcentajes de remoción de 80 y 90% para DQO y DBO_5 respectivamente, a una operación continua durante 267 días y tiempo de aireación de 12 horas [34] . No obstante, si en este tratamiento la concentración de amoníaco y cloruros es muy elevada, la eficiencia se ve disminuida hasta el 40% [34]. Cabe indicar también que esta alternativa de tratamiento presenta como desventajas el elevado consumo de energía y altos costos de operación y mantenimiento
- Reactores: Se han utilizado por ejemplo reactores SBR (sequencing batch reactor) acoplados con respirometría. En los mismos se ha empleado una carga de 1.9- 2.1 kg $\text{DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ en un ciclo SBR de 12 horas, se han conseguido porcentajes de remoción de 80-82% para DQO, 78-80% para TKN y 83-99% para $\text{NH}_3\text{-N}$. [35].

2.4.2.2 Tratamientos anaerobios

- Reactores anaerobios: Se han empleado reactores del tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) sometidos a un período de adaptación de 50 días que han logrado

porcentajes de remoción de DQO de 91.6% con una concentración inicial de afluente de 5575 mg l^{-1} . No obstante, si en este sistema se incrementa la concentración en el afluente hasta 10000 mg l^{-1} la efectividad se reduce en un 10% aproximadamente [36]. El autor no hace referencia al tiempo de residencia empleado en su estudio, sin embargo, en investigaciones similares utilizando reactores UASB para la degradación de fluentes de curtiembre con una carga orgánica de $0.5 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ se han empleado tiempos de retención hidráulica de 5 días [33]. Otros investigadores han probado sistemas UASB híbridos para el tratamiento de los efluentes de curtiembre, éstos no solo cuentan con el lodo para el tratamiento sino también con películas fijas o biofilms [37], los mismos requieren de tiempos de retención entre 60-70 horas y trabajando a una carga hidráulica de $2.74 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ logran porcentajes de remoción altos para DQO (mayor 90%) y entre 65-91% para taninos [37]. Adicionalmente se han empleado reactores UAFBR (Upflow Anaerobic Fixed Biofilm Reactor) con los cuales se obtienen remociones de 60-75% de la DQO y un rendimiento para la formación de metano de $0.36 [\text{m}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg DQO}_{\text{removida}}^{-1}]$ incluso a elevadas cargas orgánicas y shocks de temperatura [38].

Bioreactores de membrana también han sido empleados, con una relación de volumen de 50% entre el tanque anóxico de desnitrificación y el aeróbico de nitrificación, bajo estas condiciones se consiguió un efluente con una DQO de 160 mg l^{-1} y 54 mg l^{-1} para el Nitrógeno total [39]. Cuando se emplean estos reactores en secuencia y con una concentración de biomasa de 10 g l^{-1} , se consiguen porcentajes de remoción de DQO del 90% y del nitrógeno total entre 60-90% [40].

2.4.3 Sistemas combinados

Los sistemas combinados se caracterizan por emplear conjuntamente sistemas físico-químicos y biológicos para la remoción eficiente de contaminantes de las aguas residuales. A continuación se describen los principales sistemas combinados empleados para el tratamiento de efluentes de curtiembre.

- Reactor biológico acoplado a oxidación por ozono: Di Iaconi, et al. (año), investigaron un reactor batch de biofilms subsecuentes (SBBR por sus siglas en inglés) acoplado a un sistema de oxidación química empleando ozono para tratar el efluente combinado de una curtiembre en el Norte de Italia. El objetivo de que el efluente sea ozonizado es simplificar la estructura de sustancias orgánicas recalcitrantes e incrementar su biodegradabilidad [41]. El agua residual atraviesa el reactor biológico, el efluente intermedio procedente del mismo es ozonizado y posteriormente se recircula al reactor biológico en una proporción del 40% para mejorar su desempeño. Se consiguen porcentajes de remoción de DQO del 97%, amonio en un 98% y SST en un 99.9% y una muy baja generación de sólidos ($0.03 \text{ kg SST kg DQO}_{\text{removida}}^{-1}$) que en los sistemas biológicos convencionales [41]. Sin embargo, este sistema puede ser llevado a cabo con los efluentes secundarios del proceso de curtido y para que puedan ser incorporados los efluentes primarios (pelambre, curtido) deben sufrir tratamientos previos para remover sulfuro y cromo respectivamente.
- Tratamiento con *Thiobacillus ferrooxidans* y oxidación Fenton: Se realizaron experimentos batch en los cuales se realizaba 30 min de tratamiento químico a través de la oxidación de Fenton (FeSO_4 y H_2O_2 como oxidante) y a continuación 72 h de tratamiento biológico con la mencionada bacteria, a 30°C y pH de 2.5. Bajo estas condiciones se lograron porcentajes de remoción de 93, 98, 72, 62 y 100% para DQO, DBO, sulfuro,

romo y color respectivamente [42]. No obstante, esos porcentajes de remoción no permiten realizar la descarga del efluente cumpliendo parámetros.

- Coagulación química acoplada a digestión anaeróbica: A un pH de 7.5 y empleando una concentración de 50 mg l^{-1} de sulfato de aluminio o cloruro férrico se consiguieron porcentajes de remoción de 32% para DQO, 64% para SST, 77% para cromo, 80% sulfuro y 85% para color. Con la incorporación de la digestión anaerobia se consiguió incrementar el porcentaje de remoción de DQO a 77% y conseguir un rendimiento de producción de metano de $0.2 \text{ [l CH}_4 \text{ g DQO}_{\text{removida}}^{-1}]$ [19]

2.5 Sistema alternativo propuesto

2.5.1 *Mezcla controlada de las corrientes de Pelambre y Curtido para lograr la remoción de cromo y sulfuro*

El tratamiento físico-químico convencional en una planta de tratamiento de aguas residuales de los procesos de pelambre y curtido provenientes de una curtiembre consistiría en realizar la oxidación catalítica (empleando sales de manganeso) de los sulfuros del pelambre en un primer reactor de oxidación; en otro reactor con capacidad de sedimentación se realizaría la precipitación del cromo en forma de hidróxido mediante una base fuerte como la cal [10]. Adicionalmente se contaría con un tanque de equalización a donde se alimentarían los otros efluentes y al que también irían las aguas tratadas de los dos reactores previamente mencionados. Luego se realizaría una coagulación-floculación para la remoción de sólidos suspendidos y materia orgánica restantes, se conduciría el efluente a un tanque de sedimentación para separar la fase líquida de los lodos por gravedad, el líquido clarificado al

no cumplir todavía con los parámetros de descarga se incorporaría un sistema de tratamiento biológico para remover la materia orgánica y los sólidos en suspensión todavía existentes[10]. Además se puede añadir eras de secado o prensas para reducir el volumen de lodos a ser dispuestos. Una descripción básica del proceso se indica en la Figura 2.2

Cabe indicar que los procesos mencionados anteriormente constituyen el tratamiento primario de los efluentes de la industria del cuero (relacionados directamente con este trabajo de investigación). Con los mismos se consiguen remociones de entre el 55 y 75% de la DQO; entre el 80 y 95% de los SST, se reduce la concentración de cromo total y de sulfuro a valores entre 2-5 mg l⁻¹ [10]. Con este tratamiento todavía no se alcanzan los valores estipulados en las normas ambientales para la descarga al alcantarillado público, por ello es necesario la incorporación de un tratamiento biológico (lagunas aireadas facultativas, lagunas anaeróbicas o sistemas UASB), al cual ya se integren los demás efluentes de proceso y en el que se obtengan valores de DQO entre 300 y 500 mg l⁻¹, sólidos entre 80 y 120 mg l⁻¹, cromo menor a 2 mg l⁻¹ y sulfuros menor a 1 mg l⁻¹, los cuales ya constituyen valores congruentes con las normas de descarga a alcantarillado público.

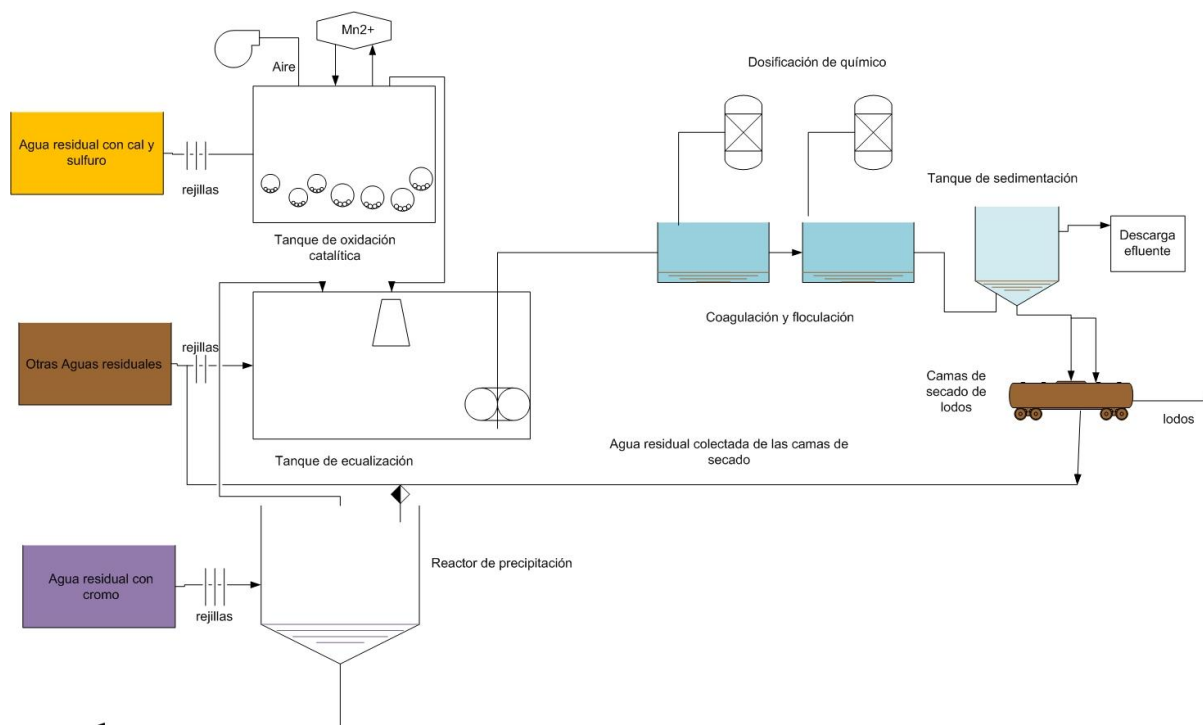
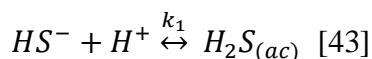


Figura 2.2 Representación del Esquema típico para el tratamiento físico-químico de los efluentes de una curtiembre [10]

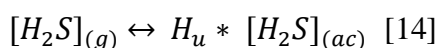
El tratamiento físico-químico propuesto en este trabajo de investigación se basa en la premisa de que al mezclar los efluentes de pelambre y curtido en condiciones controladas de pH se logra remover el sulfuro en forma de gas sulfhídrico del primero y precipitar el cromo del segundo en forma de hidróxido de cromo, pues debido a las características de dichos efluentes (principalmente el pH) se logra la neutralización de los mismos sin la necesidad de agregar químicos externos al proceso.

A continuación se detallan las principales reacciones que ocurren en el sistema de tratamiento físico-químico propuesto para el tratamiento de los efluentes de curtiembre.

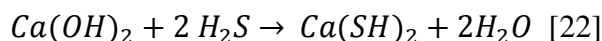
El pelambre al tener un pH entre 12 y 13 [3] se caracteriza por tener como especie predominante de sulfuro al ión HS^- [43], el cual en presencia de iones H^+ reacciona formando $H_2S(ac)$ de acuerdo a la siguiente reacción



El H_2S formado en la solución se libera hacia la fase gaseosa obedeciendo la ley de Henry

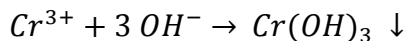


Una vez obtenido el H_2S en fase gaseosa el mismo es desplazado hacia una columna de absorción del gas sulfhídrico en una lechada de cal debido a la incorporación de aire en el reactor de neutralización, Dicha lechada se caracteriza por ser un medio básico con pH superior a 12.5, a dicho pH el gas sulfhídrico se disuelve en la lechada de cal y se disocia formando el ión HS^- en solución como especie predominante [43]. Como se ha podido establecer la reacción antes descrita para este ión es reversible, por lo que el H_2S al encontrarse en un medio básico libera iones H^+ y deja al ión HS^- como la especie predominante en solución [43]. La reacción predominante en la columna de absorción que aloja a la lechada de cal se describe a continuación.



Para el caso del cromo, se sabe que la especie predominante en el curtido es el Cr^{3+} , el mismo en presencia de iones $(OH)^-$ provenientes de la alcalinidad del pelambre, precipita como hidróxido metálico cuando las condiciones son cercanas a un pH entre 7.5 y 9 el cual favorece

la precipitación del mismo, pues dichos valores caen dentro de la zona de precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [26].



Esta alternativa resulta interesante de ser investigada especialmente desde el punto de vista económico, pues es un proceso de tratamiento que no emplea químicos externos sino mas bien que aprovecha las características propias de los efluentes y controla uno de los parámetros que previamente ya es regulado en el proceso, el pH. No obstante, para comprobar la viabilidad de esta alternativa es necesario investigar las diferentes condiciones en las que tiene que ser llevado a cabo el proceso: proporción de la mezcla pelambre/curtido, eficiencia de remoción de cromo y sulfuro, eficiencia de absorción del sulfuro en lecha de cal, estudio a escala laboratorio y prototipo, tratamiento de los lodos de proceso, entre otros para así garantizar la eficacia de esta opción de tratamiento.

2.5.2 Coagulación/floculación del efluente de Remojo

La coagulación química se define como el proceso de desestabilización de partículas coloidales, para que las mismas se agreguen en unidades de mayor tamaño denominadas flóculos y puedan precipitar por acción de la gravedad [14]. El efluente de remojo debido a sus características físico-químicas (elevada concentración de sólidos, sales, materia orgánica) puede ser sometido a un proceso de coagulación-floculación en el que por la acción de un agente coagulante (en este caso FeCl_3) se consigue la remoción considerable de los mismos a un determinado pH.

La coagulación/floculación constituye una alternativa viable para el tratamiento del efluente de remojo pues la misma contribuye a disminuir la turbidez del efluente y al remover los sólidos suspendidos también contribuye a una reducción de la DQO asociada a la materia orgánica coloidal presente. Para que esta alternativa de tratamiento funcione de manera óptima es necesario investigar la dosificación óptima del coagulante, el pH, la velocidad de agitación del efluente, la velocidad de sedimentación de los flóculos formados, entre otros.

3. Materiales y Métodos

En esta sección se describen los métodos analíticos empleados para caracterizar tanto las aguas residuales como el efluente de proceso, los reactivos empleados así como también los equipos utilizados. Adicionalmente, se indican los métodos de tratamiento de los efluentes a escala laboratorio y prototipo y también los métodos empleados para el tratamiento de los lodos de proceso.

3.1 Métodos analíticos para caracterizar las aguas residuales

3.1.1 Reactivos

El ácido sulfúrico (95.0 - 97 %) es obtenido de Merck KGaA (Darmstadt, Alemania). El DMP (oxalato de N,N-dimetil-p-fenildiamina) (> 99%) es de Acros Organics (Geel, Bélgica). El cloruro de zinc (97.1%) es obtenido de J. T. Baker (Zedelgem, Bélgica) mientras que por su parte el sulfato de amonio y hierro (III), el dicromato de potasio, el nitrato de plata, el cloruro de hierro (III) y el ftalato ácido de potasio (KHP) pertenecen a Laboratorios Químicos H.V.O. (Quito, Ecuador).

3.1.2 Métodos Analíticos

Los métodos analíticos empleados se realizaron en base a métodos estándar para el análisis de aguas residuales publicados por la American Public Health Association.

3.1.2.1 Determinación de sólidos

Sólidos totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV)

La determinación de la cantidad de material particulado, biomasa y el porcentaje de humedad de muestras ambientales de composición sólida o espesa se lo realizó a través del método de crisoles (2540 B), descrito en la publicación de [44] y cuyo protocolo detallado se adjunta en el Anexo 2 [44].

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

El método descrito anteriormente nos permite determinar el material particulado y estimar la biomasa presente para muestras espesas o sólidas, sin embargo, para el caso de muestras líquidas como los efluentes de descarga, se debe recurrir al método de estándar de filtros (2540 D), descrito en la publicación de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables o Residuales y cuyo protocolo detallado se adjunta en el Anexo 2 [44].

3.1.2.2 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO por sus siglas en español), se la realizó a través del método colorimétrico estándar (5220 D) descrito en el libro de Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables o Residuales [44] y cuyo protocolo detallado se adjunta en el Anexo 2.

3.1.2.3 Determinación de Cromo total

El Cromo total se determinó según el método estándar para la determinación de metales por absorción atómica empleando llama de aire-acetileno (3111 B) publicado en Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables o Residuales [44] y cuyo protocolo detallado se adjunta en el Anexo 2.

3.1.2.4 Determinación de Sulfuro

El sulfuro disuelto total se determinó a través del método estándar del azul de metileno (4500 D) que se encuentra descrito en la publicación Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables o Residuales [44] y cuyo protocolo detallada se adjunta en el Anexo 2.

3.1.2.5 Determinación de Cloruros

Los cloruros se determinaron según el método estándar potenciométrico (4500 D) descrito en Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables o Residuales [44] y cuyo protocolo se adjunta en el Anexo 2.

3.1.2.6 Determinación de pH

Se determinó a través del método estándar (4500 H⁺ B) publicado en Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables o Residuales [44] y cuyo protocolo se adjunta en el Anexo 2 .

3.1.2.7 Medición de conductividad

La conductividad se determinó según el método estándar (2510 B) indicado en Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables o Residuales [44] y su protocolo resumido se adjunta en el Anexo 2 .

3.1.2.8 Medición de turbidez

La turbidez se determinó según el método nefelométrico estándar (2130 B) publicado en Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables o Residuales[44] y cuyo protocolo se adjunta en el Anexo 2.

3.1.2.9 Procedimiento de Caracterización de Lixiviado (TCLP)

Se la realiza en base al procedimiento 1311 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés). La descripción del protocolo se adjunta en el Anexo 2. En primer lugar se prepara una solución extractora de pH 2.88 ± 0.05 en base a agua destilada y ácido acético. Se procede a moler el material estabilizado hasta un tamaño de partícula menor a 9.5 mm y se lo coloca junto a la solución extractora en una relación de peso líquido-sólido 20:1. Se coloca a esta preparación en un agitador magnético durante 18 horas a una temperatura de 22°C y posteriormente se la somete a una filtración al vacío y el líquido filtrado resultante se somete a medición del contaminante en particular [45].

3.1.2.10 Determinación de la granulometría de la arena empleada como material filtrante

Es necesario caracterizar el material filtrante en función del tamaño de partícula para determinar la calidad del mismo. Para este procedimiento se emplea un tamiz a escala

laboratorio (Armfield, UK) con abertura de tamiz de 2, 1, 0.71, 0.50, 0.335 y 0.25 mm conectado a un agitador. Se registran los pesos de los tamices vacíos y a continuación se depositan 500 g de arena en el tamiz superior. Se asegura el tamiz al agitador y se lo pone en movimiento por aproximadamente 45 minutos a una hora. A continuación se registran los pesos de cada tamiz y el material atrapado en dicha malla para determinar el porcentaje de material retenido. Con estos datos se procede a elaborar la curva de granulometría de la arena se procedió a determinar parámetros como el d_{10} (asociado al tamaño efectivo del medio filtrante), el d_{60} y el coeficiente de uniformidad del material [14].

3.2 Métodos de tratamiento de efluentes a escala laboratorio y en el prototipo

3.2.1 Neutralización convencional (por separado) de los efluentes de pelambre y curtido

En vasos de precipitación de 200 ml se colocó dicho volumen de muestra tanto de pelambre como de curtido. Para la neutralización del primero se empleó ácido sulfúrico concentrado (7 ml por cada litro de muestra), mientras que para el segundo se empleó Na_2CO_3 (8 g por litro de muestra), éstos como valores referenciales para lograr la neutralización.

3.2.2 Determinación de la relación de mezcla óptima y las condiciones de operación

Para el desarrollo del tratamiento alternativo objeto de estudio de esta investigación, en primera instancia se realizaron experimentos batch en erlenmeyers de 50 ml para determinar la relación de mezcla pelambre/curtido apropiada para la neutralización de los mismos y así conseguir la remoción completa del sulfuro y la precipitación del hidróxido de cromo. Se realizaron en primer lugar ensayos de screening (con porcentaje en volumen de pelambre

desde 10% al 80% y de curtido de 90% a 20% respectivamente) en los cuales se determinó el rango óptimo en el que se hallaba la relación de mezcla para la cual ocurría la mayor remoción de sulfuro así como también la mejor precipitación de cromo en forma de hidróxido. Luego se encontró la relación de mezcla óptima y paralelamente también se procedió a analizar la necesidad de la incorporación de aireación o si únicamente con la agitación de la mezcla se lograban los mejores porcentajes de remoción.

3.2.3 Ensayos de coagulación-floculación

Ciertas aguas residuales poseen material particulado que no puede ser removido por sedimentación sino que necesita que las partículas se aglomeren para la formación de flóculos que puedan ser sedimentados. Para determinar la dosis óptima de coagulante a ser añadida, se realiza el ensayo denominado prueba de jarras (Phipps & Bird, Serie PB-900, Virginia, USA) en el cual para seis muestras de agua residual con un volumen de un litro, se prueban diferentes dosis de coagulante ya sea Sulfato de Aluminio o Cloruro de Hierro (III), asociadas a diferentes valores de pH. La mínima dosis a la que se obtenga una remoción significativa de la turbidez, debe ser escogida como la dosis óptima [14].

Inicialmente se debe hacer una prueba de screening para determinar el intervalo en el cual se halla la concentración óptima de coagulante, para esta investigación se probó concentraciones de 100, 150, 175, 200, 225 y 250 mg l⁻¹ del coagulante FeCl₃ (partiendo de una solución stock de 10 g l⁻¹) y el valor de pH asociados a las mismas. Para empezar la prueba se debe proveer una agitación rápida a 100 rpm por 30 s inmediatamente después de añadir el químico, a continuación se cambia a agitación lenta a 10 rpm durante 10 minutos para fomentar la

formación de los flóculos. Una vez concluida la agitación se deja sedimentar las muestras durante 30 min para que los flóculos sedimenten por acción de la gravedad.

La remoción de los sólidos de las aguas residuales a ser muestreadas se determina a través de la medición de la turbidez inicial y final (determinada según el método anteriormente descrito en la sección Métodos analíticos para caracterizar las aguas residuales) de cada uno de los ensayos de la prueba de jarras y el pH. De contener la muestra una elevada cantidad de sólidos, las mismas deben ser diluidas (para esta investigación se empleó un factor de dilución de 5), y dicho factor debe ser considerado al momento de realizar los cálculos de porcentajes de remoción de otros parámetros como DQO total y sólidos en suspensión. La DQO total así como los sólidos suspendidos totales se determinaron según lo indicado ya en la sección Métodos analíticos para caracterizar las aguas residuales.

3.2.4 Descripción del arreglo experimental para el prototipo en el cual se lleva a cabo la neutralización de los efluentes de pelambre y curtido.

El sistema batch a escala prototipo básicamente se compone de dos tanques de alimentación de 3 litros de capacidad que almacenan los efluentes de pelambre y curtido; éstos se conectan a través de mangueras al reactor de acrílico con una capacidad de 3 litros. El reactor en donde ocurre la neutralización de los efluentes de pelambre y curtido posee cuatro conexiones superiores: dos para las corrientes de alimentación, una para la conexión del compresor que suministra aire y otra para la evacuación del aire que se conecta con la columna de absorción del gas sulfhídrico. Adicionalmente cuenta con un punto de descarga de lodos en la parte inferior. La columna de absorción a la que se conecta el reactor tiene una capacidad de 12 litros y posee dos conexiones superiores (una hacia el reactor y otra como salida de aire) y un

punto de descarga inferior para el desalojo de la lechada de cal cuando la misma ha sido agotada.

3.3 Método para tratamiento de los lodos producidos

3.3.1 Determinación de la velocidad inicial de sedimentación de lodos

Para la determinación de la velocidad de sedimentación del lodo que contiene hidróxido de cromo obtenido del proceso de neutralización de los efluentes de pelambre y curtido, se utiliza el método de la probeta graduada (hexagonal de 100 ml, calibrada a 20°C y con graduación según ISO 4788). Para éste se preparan diluciones con diferente concentración de lodos (33.08, 16.54, 11.03, 8.27 y 6.62 g de lodo l⁻¹) y se determina la distancia que recorre la interfase entre la zona clarificada y la zona coagulada a diferentes tiempos [9]. La velocidad de sedimentación inicial se determina empleando una aproximación lineal de los puntos correspondientes únicamente a la zona de sedimentación de la curva obtenida [9].

3.3.2 Estabilización por solidificación de los lodos de proceso

Los lodos obtenidos durante el proceso de neutralización de los efluentes de pelambre y curtido, por su elevada concentración de hidróxido de cromo y potencial contenido de sulfuro proveniente del pelo alojado en el efluente de pelambre no pueden ser descartados como un residuo semi-sólido común. Los mismos deben ser sometidos a un proceso de estabilización de sus principales componentes químicos, que garantice la no lixiviación de los mismos y el cual contribuya a aminorar su peligrosidad.

Para efectos de esta investigación se ha escogido la estabilización por solidificación con cemento Portland como la alternativa de tratamiento de los lodos generados en el proceso de tratamiento de los efluentes antes mencionados. La misma consiste básicamente en encontrar la relación de mezcla apropiada entre los lodos y cemento para obtener un material resistente a la compresión, rompimiento y que no tenga tendencia a la lixiviación [45]. Todo ello en pro de garantizar que de ser empleado para labores de construcción, presente propiedades similares a un elemento elaborado a base únicamente de cemento y agua.

Debido al contenido de humedad de los lodos obtenidos en este proceso, se prepararon diferentes relaciones de mezcla lodo/cemento casi sin la adición de agua. Adicionalmente, se decidió realizar pruebas cualitativas de capacidad máxima de absorción de agua en función del tiempo de los lodos estabilizados para determinar la calidad de la matriz formada y tener una aproximación cualitativa de cuál de estas relaciones de muestra-cemento-agua tendría menor tendencia a la lixiviación [46]

4. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización de las aguas residuales de los procesos de Pelambre, Curtido y Remojo de la empresa curtidora

Para los principales efluentes del proceso de curtición (Pelambre, Curtido y Remojo) se han analizado los siguientes parámetros en base a la metodología descrita en el capítulo Materiales y Métodos: DQO total, Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles, pH, Sulfuros, Cromo total, Turbidez y Conductividad. Los resultados obtenidos se presentan en las Tabla 4.1, Tabla 4.2 y Tabla 4.3.

Tabla 4.1 Caracterización del efluente de Pelambre

Parámetro	Valor medido	Unidad
DQO total	41 919	mg l ⁻¹
DQO soluble	12 881	mg l ⁻¹
SST	1 848.	mg l ⁻¹
SSV	1 042	mg l ⁻¹
pH	12.18	
Sulfuros (S ²⁻)	377	mg l ⁻¹
Conductividad	49.4	μS/cm
Turbidez	9680	NTU

Tabla 4.2 Caracterización del efluente de Curtido

Parámetro	Valor medido	Unidad
DQO total	18 408	mg l ⁻¹
DQO soluble	4 493	mg l ⁻¹
SST	1 673	mg l ⁻¹
SSV	251	mg l ⁻¹
pH	3.52	
Cromo total	5 050	mg l ⁻¹
Conductividad	127.9	μS/cm
Turbidez	88.3	NTU

Tabla 4.3 Caracterización del efluente de Remojo

Parámetro	Valor medido	Unidad
DQO total	11 812	mg l ⁻¹
SST	1044	mg l ⁻¹
SSV	330	mg l ⁻¹
pH	7.5	
Sulfuros (S ²⁻)	31.62	mg l ⁻¹
Conductividad	54.1	μS/cm
Turbidez	1580	NTU
Cloruros	9891.14	mg l ⁻¹

En la investigación de los impactos ambientales de la industria curtidora realizada por la Red Interinstitucional de Tecnologías Limpias de Colombia (año), se indican algunos valores típicos registrados en las curtiembres objeto de estudio para los parámetros analizados en esta investigación para los distintos efluentes. Sin embargo, en el mencionado documento los

parámetros se presentan en porcentaje en peso, por ello es necesario recurrir a las hojas de proceso y a información proporcionada por la curtiembre en estudio⁶[47].

El efluente de pelambre, por ejemplo, según esta investigación presenta valores de DQO total entre 79-122 kg/t cuero crudo, SST entre 53-97 kg/t cuero crudo y sulfuros entre 3.9-8.7 kg/t cuero crudo [47]. De acuerdo a los parámetros de proceso, la DQO del efluente analizado es de 29.34 kg/t cuero salado⁷. Para los SST se tiene un valor de 1.29 kg/t cuero salado, mientras que para los sulfuros medidos se tiene un valor de 0.26 kg/t cuero crudo los cuales son bajos referentes a este estudio. No obstante, este mismo estudio presenta valores para estos parámetros para procesos de pelambre más optimizados que los convencionales para los cuales los valores DQO total oscilan entre 46-77 kg/t cuero crudo, SST entre 14-26 kg/t cuero crudo y sulfuros entre 0.4 y 0.7 kg/t cuero crudo los cuales aparentemente estarían más relacionados con los obtenidos en el laboratorio durante esta investigación.

Angellineti y Cantera indican también algunos valores para los parámetros que están siendo objeto de esta investigación. Por ejemplo, para la DBO₅ reportan un valor de 63 kg/t piel. Empleando una relación típica DBO/DQO de 0.5 obtenemos un valor de 126 kg/ t piel el cual es ligeramente mayor al medido en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ. Para los sólidos suspendidos reportan un valor de 77 kg/t piel el cual sigue siendo considerablemente más elevado que el medido en el efluente analizado en esta investigación. Para el sulfuro se indica también un valor de 8 kg/t de piel el cual nuevamente supera

⁶ Para la determinación de los kg/t cuero crudo de los diferentes parámetros, se procedió a multiplicar la concentración obtenida por el volumen de agua residual obtenido del proceso (el cual es equivalente al agua consumida) y dividirlo por el peso de la piel cruda al inicio del proceso.

⁷ Ejemplo de cálculo: $\frac{41.92 \times 10^{-3} \text{ kg}}{\text{l}} * 1400 \text{ l} = \frac{58.69 \text{ kg}}{2 \text{ t cuero salado}} = 29.34 \frac{\text{kg DQO total}}{\text{t cuero salado}}$

considerablemente al valor medido en el efluente tomado de la curtiembre. Cabe indicar que para este efluente, la literatura reporta incluso valores de DQO total de 60 000 [mg l⁻¹] el cual es considerablemente más alto que el medido en las instalaciones del laboratorio [48].

El efluente de curtido, según el estudio colombiano, debería presentar valores de DQO total entre 7-11 kg/t cuero crudo, SST entre 5-10 kg/t cuero crudo y cromo de 2-5 kg/t cuero crudo [47]. Según los análisis realizados en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ y los parámetros de proceso de la curtiembre, se tiene una DQO de 7 kg/t cuero crudo; valor que cae dentro del intervalo propuesto en la investigación. Los SST nuevamente vuelven a ser mucho más bajos que lo reportado por este análisis, con un valor de 0.63 kg/ t cuero crudo. El cromo es ligeramente menor que el valor más bajo del intervalo propuesto pues se registra un valor de 1.89 kg/t cuero crudo para el efluente analizado en esta investigación, sin embargo, es todavía comparable.

Según el estudio realizado por Kanthimathi, Thanikaivelan, Raghava Rao y Unni Nair indican que la DQO soluble oscila entre valores de 1000-2500 [mg l⁻¹], el cual es un valor considerablemente más bajo que el de 4 493.21 [mg l⁻¹] registrado para el efluente objeto de investigación. Estos investigadores indican que el pH oscila entre valores de 3-4 lo que se comprueba para este efluente pues el pH tiene un valor de 3.52. Para los SST, reportan un intervalo entre 1000-2500 [mg l⁻¹], dentro del cual cae el valor medido en el laboratorio de Ingeniería Ambiental, 1673.3 [mg l⁻¹]. Para el cromo total señalan un intervalo registrado entre 2000 y 5000 [mg l⁻¹], para el cual la concentración medida experimentalmente en esta investigación supera ligeramente, con 5050 [mg l⁻¹], el valor máximo del intervalo de la literatura [49]. Adicionalmente; Guo, Zhang, Fang y Dou indican para el efluente de curtido

valores de DQO soluble de 5 899.5 [mg l⁻¹], SST de 4 863 [mg l⁻¹], pH de 3.63 y cromo total de 5363 [mg l⁻¹] los cuales son comparables con los obtenidos en el laboratorio para efluente analizado, a excepción nuevamente de los sólidos suspendidos los cuales representan apenas el 27% del valor reportado en esta investigación [26].

Para el efluente de remojo, la investigación de la Red Interinstitucional de Tecnologías Limpias de Colombia, indica valores de DQO total de 22-33 kg/t cuero crudo, SST entre 11-21 kg/t cuero crudo y para cloruros entre 133-186 kg/ t cuero crudo [47]. En base a los análisis de laboratorio realizados y a los parámetros de operación que maneja la curtiembre, se registran valores de DQO de 11.81 kg/t cuero crudo, el cual es mucho menor que el valor mínimo del intervalo presentado por el estudio colombiano. Nuevamente, los SST son considerablemente inferiores con un valor de 0.94 kg/t cuero crudo y los cloruros también puesto que el valor medido es de apenas 9.89 kg/t cuero crudo.

Según Angellineti y Cantera, el valor de DQO total para el efluente de Remojo es de 18 kg/ t piel el cual es ligeramente mayor al medido para el efluente objeto de análisis en las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ. Los SST corresponden a un valor de 7 kg/ t piel el cual todavía es considerablemente mayor que el medido para el efluente analizado durante esta investigación. Para los cloruros reportan un valor de 180 kg/ t de piel el cual es considerablemente mayor que el medido en el laboratorio para el efluente de remojo [3].

Las diferencias significativas entre los valores medidos en las instalaciones del laboratorio de Ingeniería Ambiental respecto a los reportados en la bibliografía pueden deberse a muchos factores, entre los principales se mencionarán los siguientes:

- Muestras de efluentes: El proceso de muestreo no fue controlado por la persona a cargo de esta investigación, sino que las muestras fueron tomadas por los operadores de la planta por lo que no se tiene completa certeza de las condiciones que acompañaron a la toma de la muestra. Por ejemplo, puede haber ocurrido una sedimentación del efluente de proceso sino se tomó de manera inmediata la muestra; adicionalmente, la misma puede que no haya sido homogenizada de manera apropiada y por ende no es representativa del proceso.
- Volúmenes de consumo de agua: Los volúmenes de agua empleados para calcular las relaciones de los parámetros en función del peso de la piel salada, son estimados puesto que en la planta no se cuenta con mediciones de caudales del agua de proceso y tampoco se realizaron las mismas durante esta investigación.

En la Tabla 4.4 se presenta un resumen de los parámetros analizados para los diferentes efluentes (pelambre, curtido, remojo), los valores obtenidos para los mismos en las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ así como también los valores presentados en la bibliografía.

Tabla 4.4 Parámetros analizados para los efluentes de pelambre, curtido y remojo con los valores obtenidos para laboratorio y los reportados en bibliografía.

Parámetro	Pelambre		Curtido		Remojo	
	Valores medidos en el laboratorio	Valores reportados en bibliografía	Valores medidos en el laboratorio	Valores reportados en bibliografía	Valores medidos en el laboratorio	Valores reportados en bibliografía
DQO total [kg t ⁻¹ de piel]	29.34	79-122	7.00	7-11	11.81	18-33
DQO soluble [kg t ⁻¹ de piel]	9.02	-	1.69	-	-	-
SST [kg t ⁻¹ de piel]	1.29	53-97	0.63	5-10	0.94	7-21
SSV [kg t ⁻¹ de piel]	0.73	-	0.09	-	0.33	
pH	12.18	12-13	3.52	3-4	7.5	7-8
Cromo total [kg t ⁻¹ de piel]	-	-	1.89	2-5	-	-
Sulfuros [kg t ⁻¹ de piel]	0.26	3.9-8.7	-	-	0.03	-
Cloruros [kg t ⁻¹ de piel]	-	-	-	-	9.89	133-186

4.2 Tratamiento de los efluentes de Pelambre, Curtido y Remojo en laboratorio

4.2.1 Reproducción del tratamiento convencional de neutralización de los efluentes de Pelambre y Curtido bajo condiciones de laboratorio

Para tener un marco de referencia de los porcentajes de remoción tanto de Sulfuro, como de Cromo y de DQO total de dichos efluentes, se llevaron a cabo pruebas a escala de laboratorio del proceso convencional de neutralización. Para los efluentes básicos (como el pelambre) se emplea un ácido fuerte como el H₂SO₄ y para efluentes ácidos (como el curtido) se utiliza un álcali como el carbonato de sodio, Na₂CO₃ [9].

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados para remoción de Sulfuro, Cromo y DQO de los efluentes sometidos a los procesos de neutralización convencional.

Tabla 4.5 Análisis del tratamiento convencional de los efluentes de pelambre y curtido

Muestra	pH	DQO total [g l ⁻¹]	Sulfuro [mg l ⁻¹]	Cromo total [mg l ⁻¹]	% Remoción de DQO	% Remoción de Sulfuro	% de Remoción de Cromo total
Pelambre	12.44	41.92	377.83	-	70.51	53.7	-
Pelambre + H ₂ SO ₄	8.32	12.36	174.95	-			
Curtido	3.53	18.41	-	5 050.00	38.92	-	96.22
Curtido + Na ₂ CO ₃	6.57	11.24	-	191.00			

La neutralización del efluente de pelambre con ácido sulfúrico reporta en la literatura porcentajes de remoción de sulfuro de alrededor del 97% pero hasta un pH entre 2-2.5 [23]. Debido a que en esta prueba experimental no se llegó hasta ese valor de pH ni se incorporó un sistema de aireación que promueva mayor remoción de sulfuro, probablemente no se contó con una remoción tan eficiente como la mencionada por Mijaylova y Juárez, quienes en su tratamiento incorporaron aireación y también un sistema de absorción a base de NaOH [23]. Sin embargo, la remoción de DQO en el tratamiento realizado durante esta fase del estudio, es un 10.51% más alta que la reportada por estas investigadoras, esto no resulta congruente con el proceso por lo que se puede atribuir esta remoción adicional a una posible precipitación de materia orgánica previa a la medición [9]. El tratamiento del efluente de curtido con Na₂CO₃

reporta un porcentaje de remoción de cromo de alrededor de 99.3% a un pH de 7.66 [26], el cual difiere en un 3.08% del encontrado experimentalmente con los efluentes analizados en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ, en el que no se llegó al pH óptimo de precipitación del hidróxido de cromo que está entre 8 y 9 [24]. Cabe indicar que este porcentaje resulta extremadamente significativo pues se pretende conseguir la menor concentración de cromo en el efluente de descarga. Para que el tratamiento alternativo sea considerado como una alternativa eficiente debe igualar o superar los porcentajes de remoción del tratamiento convencional analizado bajo condiciones de laboratorio.

4.2.2 Mezclado de efluentes de Pelambre y Curtido, precipitación de Hidróxido de Cromo y remoción de S^{2-}

Como se ha mencionado anteriormente el objetivo principal del tratamiento alternativo propuesto en este trabajo de investigación es lograr la neutralización de los efluentes de Pelambre y Curtido a través de una mezcla controlada, resultado de la cual se obtenga un efluente con las mínimas concentraciones de sulfuro y cromo posibles. Adicionalmente se pretende analizar la posible disminución adicional de las concentraciones de DQO y de sólidos en suspensión.

4.2.2.1 Determinación de la relación de mezcla óptima y las condiciones de operación

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados de remoción de sulfuro y cromo para diferentes relaciones de volumen pelambre/curtido únicamente con agitación provista por una cama de

agitación (debido a la cantidad de muestras presentes) a la temperatura de 18°C (temperatura ambiente).

De acuerdo a los experimentos preliminares la relación de volumen a emplear sería 30% pelambre / 70% curtido (v/v) pues con la misma se consigue una remoción del 75.16% de la concentración de sulfuro y un 94.08% de la de cromo (la evidencia fotográfica se registra en el Anexo 5, foto N° 5). Como se puede apreciar estos valores son inferiores a los encontrados para el tratamiento convencional (en el caso del cromo) ya descrito en la Tabla 4.5. Además al proveer únicamente agitación al sistema la remoción del H₂S generado resulta complicada, por tal motivo se decidió realizar pruebas con aireación (durante 30 minutos a un flujo de aire de 4.02 l h⁻¹) en lugar de agitación de la mezcla pelambre/curtido de modo de facilitar la remoción del sulfuro de la misma e incrementar los porcentajes de remoción.

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados de remoción de Sulfuro y Cromo para diferentes relaciones de volumen pelambre/curtido con la incorporación de aireación con bomba de pecera en lugar de agitación.

Tabla 4.6 Experimentos batch del tratamiento alternativo a diferentes relaciones de volumen de pelambre/curtido (con agitación)

Nomenc latura	Explicación relación Pelambre/Curtido	Muestra	pH	Sulfuro (mg l ⁻¹) teórica ⁸	Sulfuro (mg l ⁻¹) medida	Cr total (mg l ⁻¹) teórico	Cr total (mg l ⁻¹) medido	Eficiencia Remoción Cr (%)	Eficiencia Remoción S ²⁻ (%)
CP ⁹	100/0 (v/v)	Pelambre	12.18	377.83	377.83	-	-	-	-
CC	0/100 (v/v)	Curtido	3.52	-	-	4700.00	4700.00	-	-
T1	80/20 (v/v)	40P-10C	9.77	302.26	314.04	940.00	876.67	81.35	16.88
T2	60/40 (v/v)	30P-20C	8.37	226.70	214.42	1880.00	0.00	100.00	43.25
T3	40/60 (v/v)	20P-30C	7.10	151.13	139.77	2820.00	590.00	87.45	63.01
T4	30/70 (v/v)	15P-35C	5.85	113.35	75.16	3290.00	278.33	94.08	80.11
T5	20/80 (v/v)	10P-40C	5.34	75.57	37.20	3760.00	2933.33	37.59	90.15
T6	10/90 (v/v)	5P-45C	4.98	37.78	11.67	4230.00	3333.33	29.08	96.91

⁸ La concentración teórica hace referencia a la concentración que se mediría únicamente asociada al fenómeno de dilución.

Ejemplo de cálculo para la relación 80/20 (v/v) : $Concentración\ sulfuro\ esperada = (377.83)(0.80) + (0.00)(0.20) = 302.26 \frac{mg}{l}$
 $Concentración\ de\ cromo\ esperada = (0.00)(0.80) + (4700)(0.20) = 940 \frac{mg}{l}$

⁹ CP hace referencia al Control Pelambre, CC al Control Curtido y T se emplea como denominación para los diferentes tratamientos probados

Tabla 4.7 Experimentos batch del tratamiento alternativo a diferentes relaciones de volumen de pelambre/curtido (con aireación)

Nomenclatura	Explicación relación Pelambre/Curtido en volumen	Muestra	pH	Sulfuro (mg l ⁻¹) teórica	Sulfuro (mg l ⁻¹) medida	Cr total (mg l ⁻¹) teórico	Cr total (mg l ⁻¹) medido	Eficiencia Remoción Cr (%)	Eficiencia Remoción S ²⁻ (%)
CP ¹⁰	100/0 (v/v)	Pelambre	12.18	377.83	377.83	-	-	-	-
CC	0/100 (v/v)	Curtido	3.52	-	-	5050.00	5050.00	-	-
T1	80/20 (v/v)	40P-10C	9.77	302.26	95.45	1010.00	935.00	81.49	74.74
T2	60/40 (v/v)	30P-20C	8.37	226.70	61.35	2020.00	1330.00	73.66	83.76
T3	40/60 (v/v)	20P-30C	7.10	151.13	0.00	3030.00	112.50	97.77	100.00
T4	30/70 (v/v)	15P-35C	5.85	113.35	6.70	3535.00	693.50	86.27	98.23
T5	20/80 (v/v)	10P-40C	5.34	75.57	7.70	4040.00	3445.00	31.78	97.96
T6	10/90 (v/v)	5P-45C	4.98	37.78	0.00	4545.00	4585.00	9.21	100.00

¹⁰ CP hace referencia al Control Pelambre, CC al Control Curtido y T se emplea como denominación para los diferentes tratamientos probados

De los datos obtenidos en la Tabla 4.7 se determinó que la relación de volumen pelambre/curtido a emplear para posteriores pruebas es de 40/60 (% v/v) pues con la misma se logra una remoción del 97.77% del cromo presente y un 100% del sulfuro del efluente de proceso.

El tratamiento alternativo con aireación presenta porcentajes de remoción mayores a los del proceso de neutralización convencional de los efluentes previamente analizados en el laboratorio, sin embargo, esto todavía no es concluyente para señalar al tratamiento alternativo como el mejor pues las condiciones en las que se llevó a cabo el proceso de neutralización convencional no llegaron a ser óptimas. Porcentajes de remoción comparables se consiguen empleando para el caso de la precipitación de cromo, una mezcla de agentes que promueven la precipitación del hidróxido de cromo y minimizan la generación de lodos como es el caso del CaO y del MgO en una relación 2:1 a un pH de 7.72 y con una remoción de 99.8%, sin embargo, éste todavía resulta un tratamiento costoso [26]. Para el caso del efluente de pelambre porcentajes tan elevados de remoción de sulfuros (98.9%) se han encontrado cuando se realiza la oxidación de los mismos con oxígeno, en presencia de un catalizador como el sulfato de manganeso (MnSO_4) pero luego de una a cuatro horas de aireación y dependiendo de la velocidad global de reacción [50].

La remoción de ácido sulfhídrico con aireación en base a los datos obtenidos se produjo de manera óptima, sin embargo, por cuestiones de seguridad y para la prevención de malos olores fue necesaria la incorporación de un sistema de absorción del H_2S generado durante la neutralización.

Adicionalmente, para la corroboración del hecho de que la especie predominante de sulfuro al pH de la mezcla pelambre/curtido es el H_2S se emplean las constantes de disociación de

ácidos polipróticos, se calculan los valores de α^{11} para las distintas especies que pudieren presentarse (H_2S , HS^- , S^{2-}) y en base a los mismos se determina el porcentaje en el cual se encuentran presentes las mismas[43].

Para los cálculos de esta investigación se emplearon las siguientes ecuaciones y constantes de disociación de las especies[43].



Para el pH de 7.10 y una concentración de iones H^+ de 7.9×10^{-8} correspondientes a la relación de volumen escogida para el tratamiento alternativo, se obtuvieron los siguientes valores de α para las especies antes mencionadas.

Tabla 4.8 Determinación de las concentraciones de las diferentes especies de sulfuro al pH de la mezcla Pelambre/Curtido [43]

Especie	Fórmula de α	Valor de α	% de concentración de la especie
H_2S	$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$	0.8882	88.82
HS^-	$\alpha_1 = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$	0.1118	11.18
S^{2-}	$\alpha_2 = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$	1.69×10^{-8}	0.00

¹¹ Porcentaje de moléculas de las especies presentes en el equilibrio

De acuerdo a la Tabla 4.8 y los valores de α , se determina teóricamente que la especie predominante a ese pH es el H_2S con un 88.82% y es el mismo el que deberá ser removido por completo del efluente neutralizado.

No obstante, esta apreciación no es completamente comparable con lo que sucede en la realidad en el reactor de neutralización de los efluentes de pelambre y curtido, puesto que con la aireación estamos ejerciendo una presión adicional sobre el equilibrio del sistema. El aire que ingresa al reactor no tiene H_2S en su composición y únicamente colabora en la transferencia de masa del H_2S generado por la neutralización del pelambre. Al ocurrir este proceso, la presión parcial del H_2S al interior del reactor va disminuyendo y por ende el equilibrio con las demás especies se ve alterado. Entonces, la concentración de HS^- que se esperaba encontrar en la fase líquida mas bien debería también tender a desaparecer por lo antes expuesto[9].

4.2.2.2 Puesta en marcha del sistema batch a escala laboratorio

Una vez determinadas las condiciones de mezcla para la neutralización de los efluentes de Pelambre y Curtido y haber conseguido la remoción tanto de sulfuro como de cromo del efluente obtenido, se diseñó un sistema batch a escala laboratorio en el que se incluye aireación y la absorción del H_2S en una lechada de cal. Los principales parámetros de diseño se detallan en la Tabla 4.9

En la Figura 4.1 se presenta un esquema del sistema batch desarrollado en las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ, así como también en el Anexo 5 (foto N°8) se muestra evidencia de la instalación del mismo.

Se realizaron varios experimentos para optimizar las condiciones de este sistema y en la Tabla 4.9 se muestran los resultados de la remoción de sulfuro y cromo del efluente, así como también de la DQO soluble del mismo.

Tabla 4.9 Parámetros de diseño para el sistema batch a escala laboratorio del tratamiento alternativo de los efluentes de Pelambre y Curtido.

Parámetro de diseño	Pelambre	Curtido	Lechada de Cal	Aireación
Volumen [ml]	80	120	900	
pH	12.18	3.52	12.53	
Concentración S ²⁻ [mg l ⁻¹]	377.83			
Concentración Cr total [mg l ⁻¹]		5050		
Concentración Cal [g l ⁻¹]			1.64	
Caudal de aire suministrado [l min ⁻¹]				2
Tiempo de aireación [min]				30
Velocidad de agitación de la lechada de cal [rpm]				1100

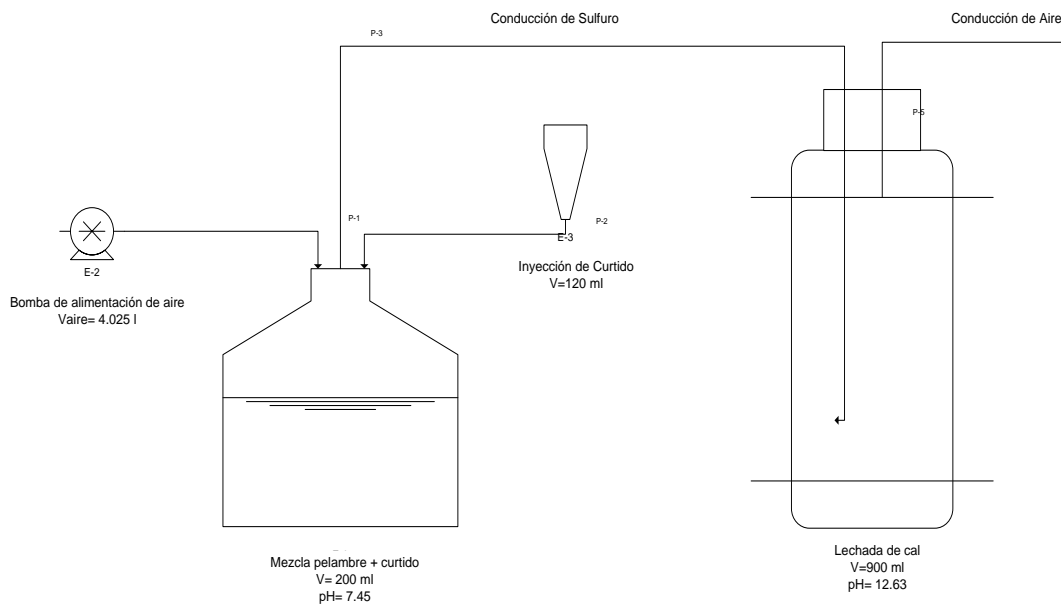


Figura 4.1 Esquema del sistema batch a escala laboratorio para la neutralización de los efluentes de Pelambre y Curtido, absorción del sulfuro en lechada de cal y precipitación del cromo como hidróxido.

Tabla 4.10 Principales parámetros caracterizados para el sistema batch a escala laboratorio para el tratamiento alternativo de los efluentes de Pelambre y Curtido

Nomenclatura ¹²	Explicación relación Pelambre/Curtido en volumen	Muestra	pH antes aireación	pH después aireación	Sulfuro [mg l ⁻¹] teórica	Sulfuro [mg l ⁻¹] medida	Efic. Remoción Sulfuro [%]	Efic. Absorción Sulfuro [%]	Cr total [mg l ⁻¹] teórico	Cr total [mg l ⁻¹] medido	Efic. Remoción Cr [%]	DQO soluble [mg l ⁻¹] teórico	DQO soluble [mg l ⁻¹] medido	Eficiencia Remoción DQO [%]
CP	100/0 (v/v)	Pelambre	12.18	12.18	377.83	377.83	99.91	95.25	-	-	96.62	12881.67	12881.67	87.97
CC	0/100 (v/v)	Curtido	3.52	3.52	-	-			5050.0	5050.0		4493.21	4493.21	
T3	40/60 (v/v)	80P-120C	7.45	7.36	151.13	0.18			3030.0	102.44		7848.59	943.93	
LC	-	Lechada de cal	12.63	12.4		31.99			-	-		0.00	0.00	

¹² CP hace referencia al Control Pelambre, CC al Control Curtido, T3 es el tratamiento número 3 y LC es la lechada de cal.

Méndez et al. realizaron una experiencia parecida a escala de laboratorio para la remoción de sulfuros del efluente de pelambre y remoción de cromo del efluente de curtido. El método empleado para el efluente de pelambre consistió en la adición de cloruro férrico para la precipitación y concentración de sulfuros en la solución, luego se añadió ácido sulfúrico con el objetivo de producir H_2S y se arrastra por vacío el mismo hacia trampas de sosa donde se recupera el $NaHS$ [51]. Adicionalmente, validaron este proceso realizando una experiencia a escala laboratorio de la oxidación catalítica de sulfuros, con oxígeno en exceso y en presencia de un catalizador de $MnSO_4$ a una concentración de 100 mg l^{-1} . La experiencia con el efluente de curtido la realizaron añadiendo sosa cáustica ($NaOH$) para lograr la precipitación del cromo en forma de hidróxido $Cr(OH)_3$ [51]

Los porcentajes de remoción de la oxidación catalítica de sulfuros ascienden a un 97% a una temperatura de $15^\circ C$, pH 7 y tiempo de reacción de una hora [51]. En cuanto a los valores de remoción de sulfuros se alcanzaron porcentajes entre 57 y 90% dependiendo de la concentración de la solución de $NaOH$, sin embargo la absorción en forma de $NaHS$ alcanzó valores entre 75% y 93% liberándose al ambiente todavía concentraciones considerables de H_2S [51]. Como se puede apreciar en la Tabla 4.10 la remoción y absorción de sulfuro en esta investigación resulta mejor que aquella planteada en la literatura para experiencias a escala laboratorio. La remoción de cromo que estos mismos investigadores presentan es de alrededor del 99.69% [51], la cual es ligeramente superior a la obtenida para el proceso analizado en esta fase de la investigación, sin embargo, es todavía comparable.

4.2.2.3 Caracterización y tratamiento de los lodos generados en el proceso

Una vez concluida la neutralización de los efluentes de Pelambre y Curtido y la aireación de dicha mezcla para la transferencia del H_2S a la lechada de cal, se observó en el reactor la formación de un lodo de proceso correspondiente al hidróxido de cromo proveniente de la neutralización del efluente de curtido y parte del sulfuro del pelo presente en el pelambre (foto N° 19, Anexo 5). Empleando la base de 200 ml correspondiente al efluente mezclado se tiene que luego de una sedimentación de entre 1-2 días se obtuvo un volumen de lodo correspondiente al 35-40% del volumen de la mezcla, como sobrenadante se eliminó el resto es decir entre 120 y 130 ml.

El lodo del proceso de neutralización se caracterizó en función de los sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV) encontrándose un valor de 126.67 [g l⁻¹] para los primeros mientras que para los otros un valor de 25.33 [g l⁻¹]. Debido al elevado porcentaje de humedad que poseen los mismos, los sólidos totales no presentan una concentración tan elevada como se esperaría para lodos de proceso de tratamiento físico-químico de aguas residuales (0.4-0.5% del flujo de entrada a la planta de tratamiento) [14] y también por las características propias del efluente (elevada concentración de químicos) se encuentra un valor bajo de sólidos volátiles, los que usualmente están asociados a la biomasa presente. En un lodo procedente de una tratamiento biológico (sin digestión) se encuentran valores de 250 g SST m⁻³ de agua tratada, empleando la relación típica SSV/SST de 0.85 se tiene una producción de SSV de 212.5 g m⁻³ de agua tratada[14].

Los sólidos se determinaron realizando una filtración previa del material para eliminar el exceso de agua, por tal motivo se formó una torta de lodo la cual, según la literatura debería

contener un porcentaje de sólidos totales entre 25 y 30% y en el caso de venir de un tratamiento de aguas residuales contener un porcentaje de sólidos volátiles entre 60 y 70% respecto a los ST [52]. Como se puede apreciar y por las razones mencionadas anteriormente, estos lodos presentan porcentajes en peso mucho menores (11.07% de ST y 27% de SV respecto a los ST) que los reportados en la literatura para lodos de tratamiento de aguas residuales.

Adicionalmente para estos lodos se quiso determinar la velocidad de sedimentación en función de la concentración de los mismos. El objetivo de esta determinación es contar con un parámetro de diseño del espesador de lodos que permita efectuar de manera óptima la separación sólido líquido[14]. En la Figura 4.2 se presenta la altura de la posición de la interfase en función del tiempo para diferentes concentraciones de lodos (las mismas que se obtienen realizando diluciones desde 1:1 hasta 1:5 del lodo de proceso); evidencia fotográfica de esta prueba se presenta en el Anexo 5. En base a estas curvas, se determinaron las velocidades de sedimentación en función de la concentración resumidas tanto en la Tabla 4.11 como en la Figura 4.3.

Como se puede apreciar en la Figura 4.3, la velocidad de sedimentación no es constante sino que se presentan tres zonas claramente identificadas: en la zona de sedimentación la velocidad se mantiene constante (de esta zona es de dónde se reportan las velocidades de sedimentación), en la zona de transición en cambio la velocidad disminuye rápidamente mientras que en la zona de compresión la velocidad de sedimentación disminuye mucho más lentamente [9].

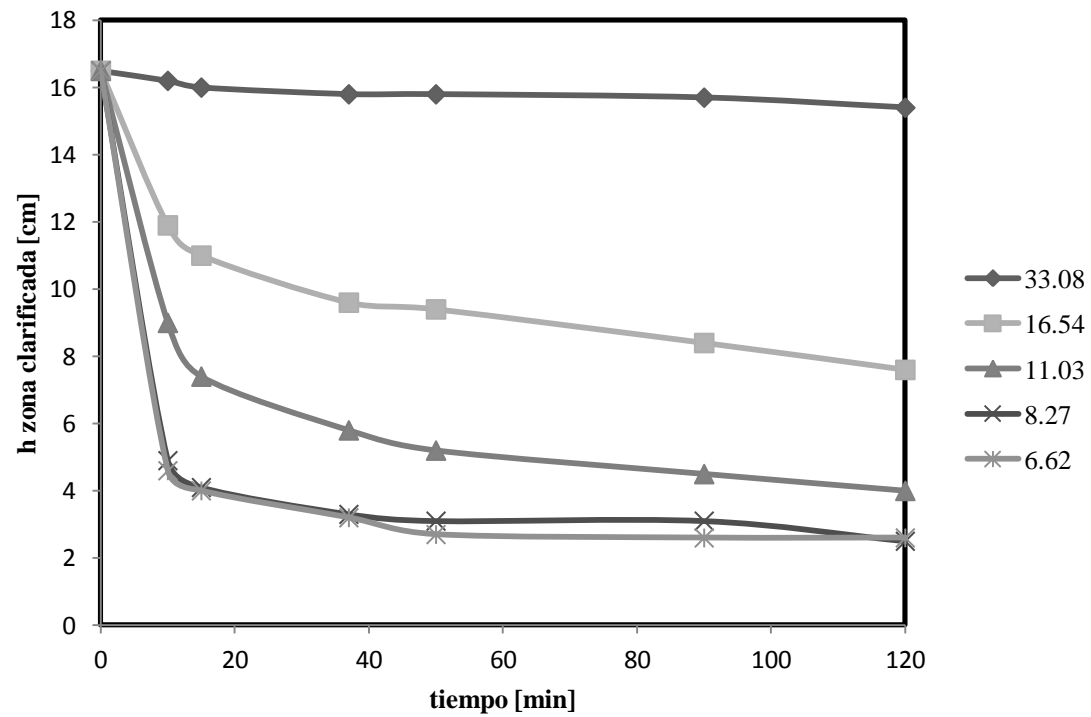


Figura 4.2 Altura de la posición de la interfase a diferentes tipos para las siguientes concentraciones de lodo de proceso.

Leyenda: (◆) 33.08 g l⁻¹, (■) 16.54 g l⁻¹, (▲) 11.03 g l⁻¹, (×) 8.27 g l⁻¹ y (*) 6.62 g l⁻¹

Tabla 4.11 Velocidades de sedimentación a diferentes concentraciones del lodo de proceso

Concentración [g l^{-1}]	Vel. Sed [cm min^{-1}]	Vel. Sed [m s^{-1}]
33.08	0.0300	0.000005
16.54	0.1865	0.000031
11.03	0.2260	0.000038
8.27	0.2680	0.000045
6.62	0.2760	0.000046

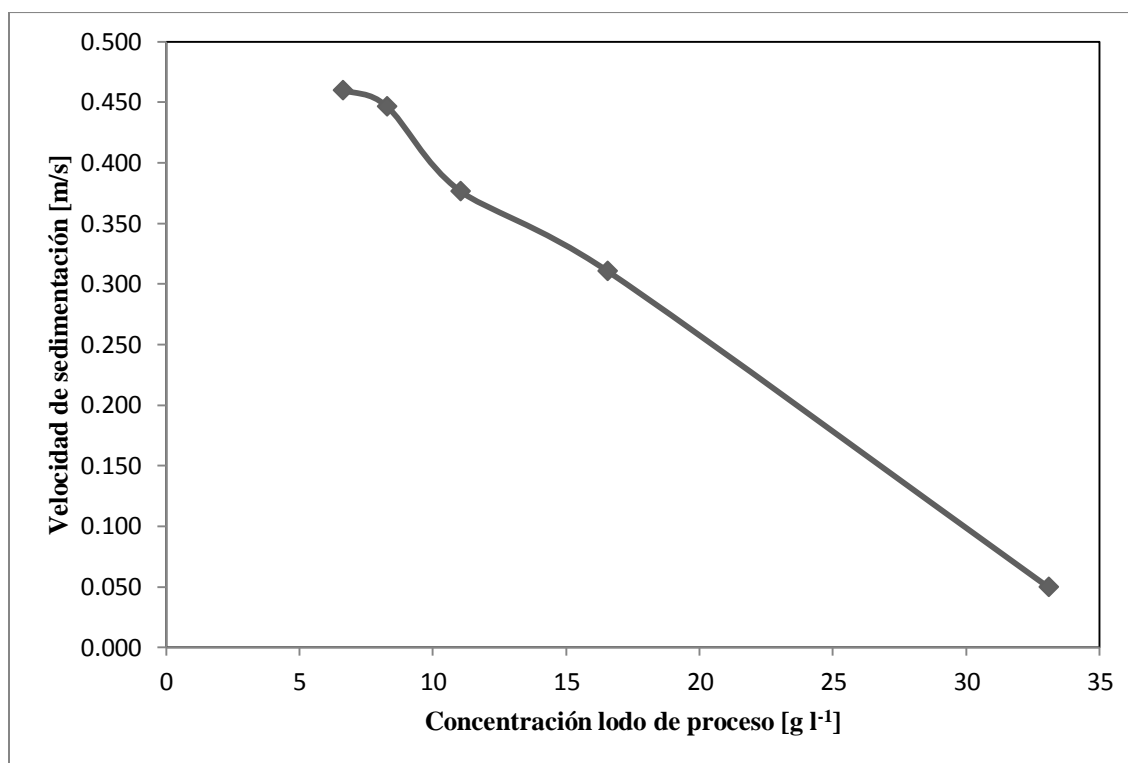


Figura 4.3 Velocidad de sedimentación [m s^{-1}] en función de la concentración de sólidos en la mezcla [g l^{-1}]

4.2.3 *Coagulación/floculación del efluente de Remojo*

La cantidad de cloruro de hierro a añadirse al efluente de Remojo, depende de ciertos parámetros como la concentración de sólidos suspendidos y el pH del mismo [14]. Experimentalmente se ha determinado que a una concentración de 200 [mg l⁻¹] de FeCl₃ y a un pH de 6.35 se logra una remoción de la turbidez del 94.12%, convirtiéndose dicha concentración en la dosis óptima a suministrarse para que se formen los flóculos en el efluente de Remojo y sedimenten. En el Anexo 5 (fotos N° 10,11 y 12) se presenta el registro fotográfico resumido de la prueba de jarras realizada en las instalaciones del Laboratorio de Química de la USFQ.

En la Tabla 4.12 se muestran los resultados del porcentaje de remoción de turbidez a diferentes concentraciones del coagulante. Así mismo en la Tabla 4.13 se muestra los porcentajes de remoción de parámetros de importancia analizados (SST, SSV, DQO total) luego del proceso de coagulación-floculación del efluente de Remojo.

Peñañiel y Guamanquispe reportan una concentración de 200 [mg l⁻¹] de Al₂(SO₄)₃ y a un pH de 7 para la remoción completa de los sólidos presentes en el efluente de remojo. Esta concentración es comparable con la reportada en esta investigación para el FeCl₃ y estaría representando un ahorro significativo, debido al menor costo de este reactivo [9]. En otra investigación llevada a cabo en la Universidad Politécnica de Valencia, se reporta que a una concentración de 100 [mg l⁻¹] de una solución de FeCl₃ al 40% y a un pH de 9 para la realización del ensayo de coagulación-floculación del efluente de remojo se llega a obtener una turbidez final de 17.8 NTU y una DQO de 4 250 [mg l⁻¹] [53]. El pH que se reporta en esta investigación es ligeramente más bajo (7.5), sin embargo, la turbidez a la que se llega

es prácticamente la misma que la reportada por Galiana [53]. La DQO final luego del proceso de coagulación-floculación del agua residual de remojo realizado en esta investigación es ligeramente más alta ($4\ 898\ \text{mg l}^{-1}$) que la indicada en la investigación de la Universidad de Valencia, sin embargo, son todavía comparables y verifican que la concentración escogida ayuda a la remoción de sólidos y DQO.

Sin embargo, el valor de DQO que se obtiene como resultado del proceso todavía es extremadamente alto (supera en un 880% al valor requerido por la norma) y los sólidos también permanecen altos todavía (superan en un 52.9% el valor requerido por la norma), entonces resulta evidente que este tratamiento no es el más óptimo para este efluente. Una alternativa para el mismo sería que luego de la remoción de cromo y sulfuro de los efluentes de curtido y pelambre, todos los efluentes deberían juntarse y ser sometidos a un tratamiento biológico, puesto que al incorporar los lavados en esta mezcla las concentraciones de DQO y cloruros habrán disminuido considerablemente.

Tabla 4.12 Determinación de la dosis óptima y el pH para la coagulación-floculación del efluente de Remojo

Muestra de agua	Concentración Coagulante [mg/L]	Volumen coagulante [ml]	pH inicial	pH final	Turbidez inicial [NTU]	Turbidez final [NTU]	% de Remoción de Turbidez	Tamaño de flóculo [mm]
Remojo 1	100	10.0	7.5	7.17	301	30.4	89.90	< 1
Remojo 2	150	15.0	7.5	6.73	301	23.1	92.33	2.5
Remojo 3	175	17.5	7.5	6.54	301	21.9	92.72	2.5
Remojo 4	200	20.0	7.5	6.35	301	17.7	94.12	5
Remojo 5	225	22.5	7.5	6.27	301	17.7	94.12	5
Remojo 6	250	25.0	7.5	6.15	301	16.7	94.45	6

Tabla 4.13 Remoción de sólidos suspendidos y DQO a la concentración óptima del coagulante

Muestra	SST promedio [g L ⁻¹]	% Remoción SST	SSV promedio [g L ⁻¹]	% Remoción SSV	DQO promedio [g l ⁻¹]	% Remoción DQO
Remojo	4.3400	89.25	1.9000	16.96	11.812	58.53
Remojo luego de Coagulación y Floculación	0.4667		1.5778		4.898	

4.3 Diseño y construcción de un prototipo de tratamiento físico-químico para los principales efluentes de la curtiembre

Otro de los objetivos de este trabajo de investigación consistía en el diseño y construcción de un sistema de tratamiento alternativo de los efluentes de Pelambre y Curtido, a escala prototipo y en base a los parámetros de diseño establecidos para el experimento batch a escala laboratorio. Éstos se incrementaron por un factor de 10, los resultados de este prototipo podrían ser escalados a nivel planta piloto, lo cual sin embargo no es parte este estudio. La Figura 4.4 esquematiza los principales componentes del prototipo así como también sus dimensiones mientras que en el Anexo 5 (fotos N° 13, 14 y 15) se presenta la evidencia fotográfica de la instalación y puesta en marcha del prototipo en las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ.

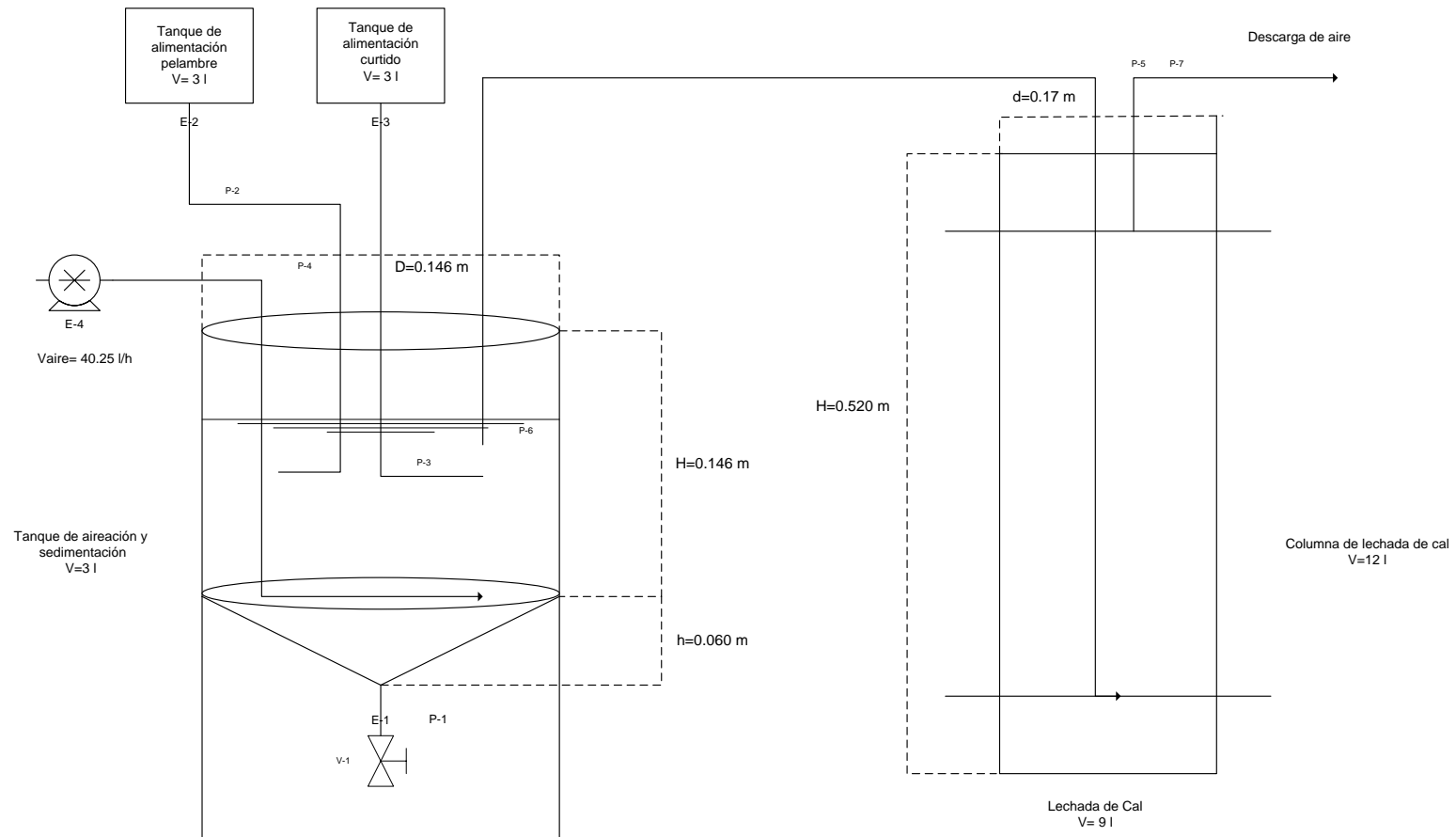


Figura 4.4 Esquema del prototipo para la neutralización de los efluentes de Pelambre y curtido, remoción de H_2S y absorción del mismo en una lechada de cal, así como también la precipitación del cromo en forma de hidróxido.

Para la realización de las pruebas del prototipo se trabajó con efluentes más frescos tomados en la curtiembre, por lo tanto, los mismos debieron ser nuevamente caracterizados en base a los parámetros previamente analizados: Sulfuro, Cromo total, DQO total, pH, SST y SSV, turbidez.

Tabla 4.14 Principales parámetros caracterizados para los efluentes de Pelambre y Curtido a ser utilizados en los ensayos del prototipo

Muestra	pH	SST promedio [g l ⁻¹]	SSV promedio [g l ⁻¹]	DQO total [g l ⁻¹]	Sulfuro [mg l ⁻¹]	Cromo total [ppm]	Turbidez [NTU]
Pelambre	12.18	3.07	1.22	55.19	837.14	0.00	9680.00
Curtido	3.66	0.99	0.35	8.70	0.00	4510.00	88.30

Como se puede apreciar los valores de pH son comparables a los ya presentados en la sección Caracterización de las aguas residuales de los procesos de Pelambre, Curtido y Remojo de la empresa curtidora. Los valores de SST se incrementaron para el efluente de pelambre, probablemente asociados a parámetros de proceso o a la toma de la muestra de efluente en sí; mientras que para el caso del curtido disminuyeron pero no de manera radical. Los valores de DQO total se incrementaron ligeramente para el efluente de Pelambre, mientras que para el efluente de Curtido disminuyó considerablemente. Los valores de Sulfuro se incrementaron (como se ha comentado anteriormente ya sea por condiciones de proceso o de toma de muestra), mientras que el cromo total disminuyó en casi 1000 ppm debido probablemente a factores de operación en la curtiembre.

4.3.1.1 Puesta en marcha del sistema de tratamiento (escala prototipo) para el tratamiento físico-químico de los efluentes de Pelambre y Curtido

4.3.1.1.1 Parámetros de Operación

Los principales parámetros de operación establecidos para el sistema batch de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido a escala prototipo se resumen en la

Tabla 4.15

Tabla 4.15 Principales parámetros de operación del sistema batch de tratamiento físico químico de los efluentes de pelambre y curtido

Parámetro de Operación	Valor
Volumen de Pelambre [ml]	640
Volumen de Curtido	960
Volumen de mezcla [ml]	1600
Concentración de S^{2-} en el pelambre filtrado [$mg\ l^{-1}$]	577.82^{13}
Concentración máxima de S^{2-} requerida en el agua residual tratada [$mg\ l^{-1}$] según la norma	1.0
Concentración de Cr en el afluente [$mg\ l^{-1}$]	4510
Concentración de Cr requerida en el efluente [$mg\ l^{-1}$] según normativa vigente a nivel de Latinoamérica	2-5
Concentración de Cal en la lechada [$g\ l^{-1}$]	20
Volumen de lechada empleado [ml]	9000
Caudal de aire suministrado [$l\ min^{-1}$]	20
Tiempo de aireación [min]	60

¹³ La concentración en el afluente del sistema difiere de la concentración caracterizada para el efluente de pelambre, ya que para determinar la misma se procedió a realizar la filtración al vacío del pelambre para obtener únicamente la concentración de sulfuro disuelto y no de aquel correspondiente al pelo.

Se realizaron varias pruebas del prototipo hasta lograr su funcionamiento en condiciones óptimas y tener la menor cantidad posible de fugas que pudieran empobrecer el desempeño del reactor batch. Una vez conseguidas estas condiciones se obtuvieron porcentajes de remoción de sulfuro de alrededor del 99.97% y de cromo del 98.75% del sobrenadante. En la Tabla 4.16 se muestran los porcentajes de remoción de sulfuro y cromo del efluente de salida del reactor de neutralización.

Tabla 4.16 Porcentajes de remoción de sulfuro y cromo obtenidos en las pruebas optimizadas del sistema batch de tratamiento físico químico de los efluentes de Pelambre y Curtido

Parámetro muestreado para el sistema batch a escala prototipo	Afluente	Efluente	% de Remoción
Concentración de S^{2-} [$mg\ l^{-1}$]	577.82	0.205	99.97
Concentración de Cr [$mg\ l^{-1}$]	4510	56.2	98.75

También resultó importante caracterizar tanto la lechada de cal como los lodos de proceso en donde debían encontrarse el sulfuro absorbido así como el cromo precipitado en forma de hidróxido. En base a los valores obtenidos en la Tabla 4.17, se procederá a realizar el balance de masa y determinar la eficiencia final del proceso.

Tabla 4.17 Porcentajes de recuperación de sulfuro y cromo en la lechada de cal y los lodos de proceso obtenidos en las pruebas optimizadas del sistema batch de tratamiento físico- químico de los efluentes de Pelambre y Curtido

Parámetro muestreado para el sistema batch a escala prototipo	Afluente	Efluente	Lechada de cal	Lodos de proceso	% de Recuperación
Cantidad de S ²⁻ [mg]	369.80	0.197	336.24	-	90.93
Concentración de Cr [mg]	4329.60	53.95	-	4255.8	98.30

A escalas mayores (ya sean prototipos, plantas piloto o a nivel industrial) se han realizado experiencias similares para la remoción de sulfuros de diferentes efluentes así como también para la precipitación del cromo como hidróxido. Según Sayers y Langlais se encuentran porcentajes de remoción del 99% de sulfuro con la acidificación del efluente de la curtiembre a un pH entre 5 y 5.5 empleando ácido sulfúrico, de modo que se genere H₂S y el mismo sea conducido a una columna de absorción con una solución concentrada de hidróxido de sodio al 60%, todo esto evaluado a escala de planta piloto y con una relación de 0.43 lb de H₂S absorbido l⁻¹ de NaOH [22]. A pesar de esta alta remoción reportada y comparable con la conseguida durante esta investigación, la absorción en la solución de hidróxido de sodio oscila entre valores de 95.9% y 97.8%, dejándonos ver que no necesariamente todo el sulfuro que se remueve está siendo absorbido, se pierde todavía un poco de sulfuro probablemente debido a presencia de fugas en los reactores [22].

La precipitación del cromo en forma de hidróxido de efluentes de curtiembre en sistemas batch también ha sido estudiada por Esmaeili, Mesdaghinia y Rezaeian; ellos emplearon tres agentes precipitantes como son $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{OH})$ y MgO obteniendo los mejores resultados con éste último a un pH entre 8-9, con el menor volumen de lodo generado y con la mejor velocidad de sedimentación. Partiendo de una concentración de 3950 ppm obtienen porcentajes de remoción de casi el 99%, sin embargo, no reportan la concentración de hidróxido de cromo obtenido en los lodos [24]. Según Voice, Mackenzie, Johnson y Sturgess al realizar la precipitación de cromo del efluente de curtido con hidróxido de sodio se obtiene que a un pH de 9.1, se remueve el 99.7% del cromo presente y se genera la menor cantidad de lodo posible que a valores de pH más altos o más bajos [54].

El pH de trabajo escogido como óptimo para la neutralización de ambos efluentes, según la bibliografía, sería ligeramente más bajo que el empleado para la precipitación típica de cromo como hidróxido. No obstante, Panswad et al, realizaron experimentos de remoción de cromo del efluente de una curtiembre con una concentración de cromo entre 1540 y 3070 $[\text{mg l}^{-1}]$ y pH inicial entre 2.93 y 3.56, empleando MgO a una dosis del doble de la estequiométrica ($2.32 \text{ g de MgO g de Cr}^{-1}$) y a un pH de reacción de 7.3. Con estas condiciones de operación obtuvieron porcentajes de remoción del 98% (comparable con el obtenido en esta investigación), un lodo con una concentración adecuada de sólidos (21% en peso) y una velocidad de sedimentación de 234 mm h^{-1} [25]. Esta investigación confirmaría el hecho de que se puede lograr una adecuada precipitación del hidróxido de cromo a pH entre 7 y 8.

4.3.1.1.2 Balance de masa de sulfuro y cromo para el sistema batch de tratamiento físico-químico a escala prototipo de los efluentes de pelambre y curtido

En la Figura 4.5 se indica el balance de masa de sulfuro para el sistema batch de tratamiento físico químico de los efluentes de pelambre y curtido. Los valores obtenidos experimentalmente indican una absorción del 91% de sulfuro en la lechada de cal. Como se evidencia en la Tabla 4.16, el sulfuro se ha removido en un 99.97% del afluente por lo que se atribuye que el 8.97% restante de sulfuro (33.37 mg aproximadamente) se ha perdido por posibles fugas remanentes y no fácilmente detectables ya sea en las mangueras del reactor así como también en las diferentes conexiones existentes.

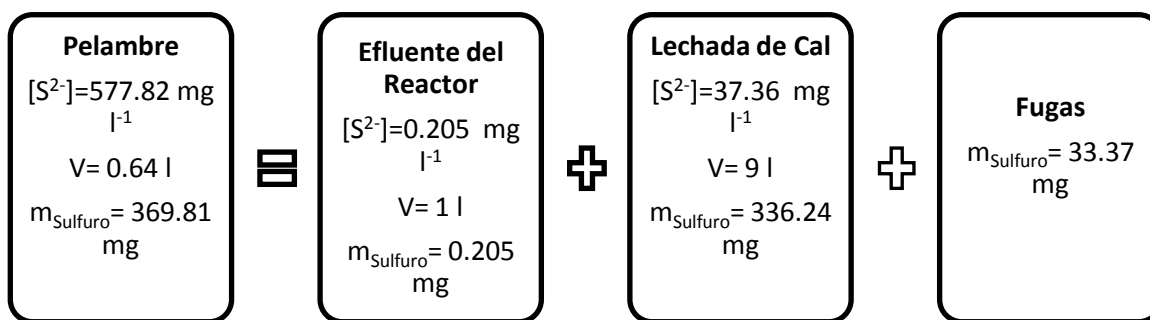


Figura 4.5 Balance de masa de sulfuro para el sistema batch de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido

Para realizar el balance teórico de sulfuro, se deben considerar las constantes de disociación del H_2S a pH de 7.45 y la ley de Henry para los cálculos: Se parte de una concentración inicial de sulfuro en el pelambre sin filtrar de $837.142 \text{ [mg l}^{-1}\text{]}$; empleando el α calculado a este pH para el H_2S se obtiene la concentración del mismo en el pelambre. Con la ayuda de la constante de Henry adimensional a 20°C (0.36) se obtiene la concentración de H_2S proveniente de la mezcla pelambre-curtido y con el volumen de aire en el reactor de neutralización (1.4 l) se obtiene la masa teórica de H_2S que se transporta hacia la lechada de cal. En la Tabla 4.18 se muestran los resultados de los cálculos efectuados y el detalle de los mismos se adjunta en el Anexo 4.

Existe una diferencia entre el valor teórico a absorberse en la lechada de cal y el experimental ambos mostrados en la Tabla 4.18, sin embargo, esto puede deberse a una transferencia de masa no sólo de la fase gas sino también de la fase líquida (por la incorporación de aire que hace que la presión parcial del H_2S se reduzca en el reactor de neutralización y por ende se altere el equilibrio de las especies, reduciendo su concentración en solución) como se ha mencionado anteriormente.

Tabla 4.18 Datos para el balance teórico de sulfuro para el sistema de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido

Parámetro	Valor
Concentración de sulfuro _(ac) medida en el efluente de Pelambre [mg l ⁻¹]	837.142
Concentración de H ₂ S _(ac) en el efluente de pelambre [mg l ⁻¹]	652.97
Concentración de H ₂ S _(gas) proveniente de la mezcla pelambre-curtido [mg l ⁻¹]	235.07
Masa de H ₂ S proveniente de la mezcla neutralizada de pelambre-curtido [g]	329.10
Masa de sulfuro medida en la lechada de cal [g]	336.44

Por otro lado, en la Figura 4.6 se muestra el balance de masa de cromo para el cual la suma del cromo medido en el efluente así como en los lodos de proceso debería ser igual a la medida en el curtido. De acuerdo a la Tabla 4.16 existe una eficiencia de remoción de cromo del 98.75%, sin embargo, en los lodos de proceso se registra un porcentaje de recuperación del 98.30% el cual establece un déficit del 0.45% (17.6 mg de cromo aproximadamente) el cual puede atribuirse a la precisión del método de medición de cromo pues el espectrofotómetro de absorción atómica con la unidad de análisis escogida (ppm) entrega únicamente dos cifras significativas.

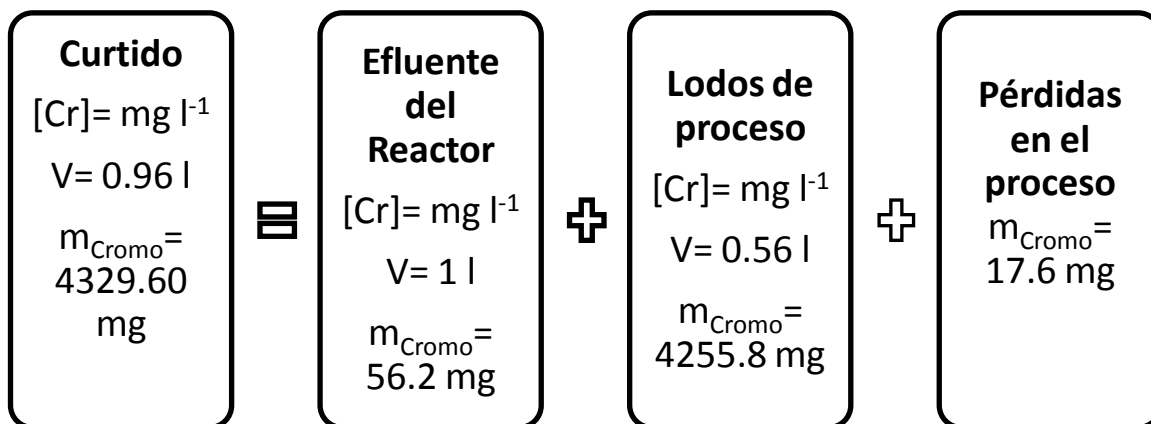


Figura 4.6 Balance de masa de cromo para el sistema batch de tratamiento físico químico de los efluentes de pelambre y curtido

4.3.1.1.3 Caracterización del efluente obtenido del sistema batch de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido

Una vez ocurrida la neutralización de los efluentes y luego de que se ha provisto la aireación suficiente como para lograr la transferencia del sulfuro de hidrógeno de la fase líquida a la gaseosa, se requirió caracterizar el efluente obtenido en cuanto a parámetros adicionales como DQO, SST, SSV, turbidez a los ya obtenidos de sulfuro y cromo. Cabe indicar que debido a la baja sedimentabilidad de los lodos de proceso (indicado ya en la sección Caracterización y tratamiento de los lodos generados en el proceso) se analizaron los parámetros en función del tiempo de sedimentación y los resultados se presentan en la Tabla 4.19. Los valores presentados en la Tabla 4.20 corresponden a los analizados para el

sexto día de sedimentación en donde se presentan los porcentajes de remoción más altos para los parámetros de DQO total, SST, SSV y Turbidez. Adicionalmente, evidencia fotográfica del efluente obtenido y el proceso de sedimentación de los lodos de proceso se presenta en el Anexo 5.

Tabla 4.19 Parámetros caracterizados en función del tiempo de sedimentación para el efluente obtenido del proceso de neutralización del pelambre y curtido.

Tiempo sedimentación [días]	TSS promedio [g l ⁻¹]	VSS promedio [g l ⁻¹]	DQO total [g l ⁻¹]	Turbidez [NTU]
0	1.825	0.696	27.30	9510
2	1.367	0.643	11.67	964
4	1.096	0.467	10.48	422
6	0.627	0.267	8.12	185

Tabla 4.20 Caracterización del efluente obtenido del proceso de tratamiento físico-químico de las aguas residuales de pelambre y curtido

Parámetro	Mezcla Pelambre/Curtido	Efluente	% de Remoción
S ²⁻ [mg l ⁻¹]	577.82	0.21	99.96
Cr [ppm]	4510.00	56.20	98.75
pH	7.45	7.45	-
DQO total [g l ⁻¹]	27.30	8.12	70.24
SST [g l ⁻¹]	1.82	0.63	65.66
SSV [g l ⁻¹]	0.70	0.27	61.69
Turbidez [NTU]	9510.00	185.50	98.05

Como se puede apreciar en la Tabla 4.21 el efluente obtenido del proceso de tratamiento físico-químico cumple con la normativa ambiental vigente, estipulada en el Libro VI Anexo 1 del Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria [55] para los parámetros de sulfuro y pH, sin embargo, para los parámetros de Cr (cuyo valor de referencia es tomado de legislaciones internacionales) [56], DQO total y SST todavía presenta valores altos, por lo que debe ser sometido a un posterior tratamiento cuyo principal objetivo sea la remoción de la materia orgánica.

Tabla 4.21 Cumplimiento de la normativa ambiental vigente del efluente obtenido del proceso de tratamiento físico-químico de las aguas residuales de pelambre y curtido

Parámetro	Efluente	Límites de descarga a alcantarillado público según normativa
S ²⁻ [mg l ⁻¹]	0.21	1
Cr [ppm]	56.20	2-5
pH	7.45	5-9
DQO total [mg l ⁻¹]	8 120	500
SST [g l ⁻¹]	0.63	220

4.3.1.2 Incorporación de un filtro de arena al sistema de tratamiento físico-químico para aumentar la concentración de sólidos en los lodos y disminuir la concentración de cromo residual en el efluente.

Como ya se he comentado en secciones anteriores debido al alto porcentaje de humedad de los lodos obtenidos en el proceso de tratamiento físico-químico de los efluentes de

pelambre y curtido, los mismos requieren de un tiempo de sedimentabilidad bastante considerable (aproximadamente 6 días) para lograr porcentajes altos de remoción de sólidos y materia orgánica principalmente. Debido a que en condiciones reales, ya sean éstas a nivel de planta piloto o en la industria, conseguir estos tiempos de sedimentación no es viable. Se analizó si la incorporación de un filtro elaborado a base de grava y arena permitiría obtener porcentajes de remoción de los parámetros antes mencionados comparables a los ya indicados para los seis días de sedimentación de los lodos de proceso. En la Figura 4.7 se muestra un esquema de la disposición de materiales en el filtro, mientras que en el Anexo 5 se presenta la evidencia fotográfica de la puesta en marcha del mismo, de la formación de la torta de filtrado y del efluente obtenido.

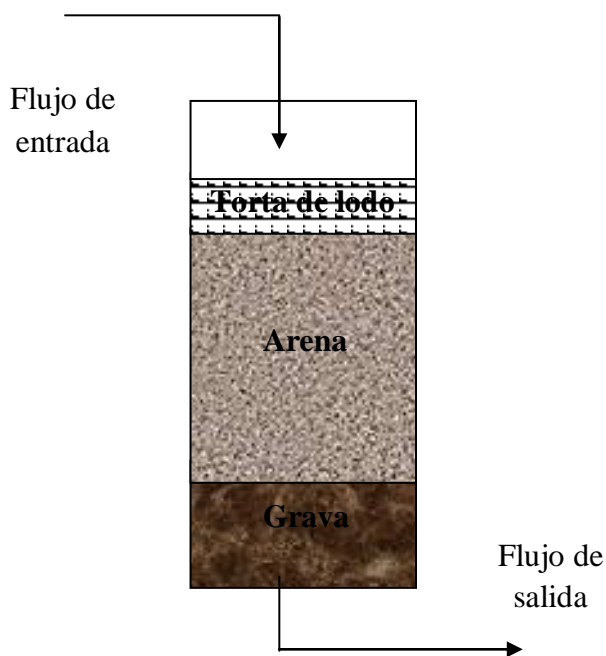


Figura 4.7 Diagrama esquemático del filtro lento incorporado al sistema de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido

4.3.1.2.1 Análisis de granulometría de la arena empleada para la elaboración del filtro lento

El material filtrante empleado para la elaboración del filtro de flujo descendente debe ser sometido a un análisis granulométrico puesto que el tamaño del grano es la característica principal del medio filtrante que afecta a la operación de filtración como tal [14]. Los resultados del análisis por tamizado se presentan en la Tabla 4.22 y la Figura 4.8

Tabla 4.22 Análisis granulométrico de la arena empleada para la elaboración del filtro de flujo descendente acoplado al sistema de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido.

Abertura de Tamiz [mm]	% de arena retenida	% acumulado que pasa el tamiz
2.00	8.75	91.25
1.00	75.25	16.00
0.71	8.00	8.00
0.50	4.25	3.75
0.335	1.75	2.00
0.25	1.25	0.75
colector	0.75	

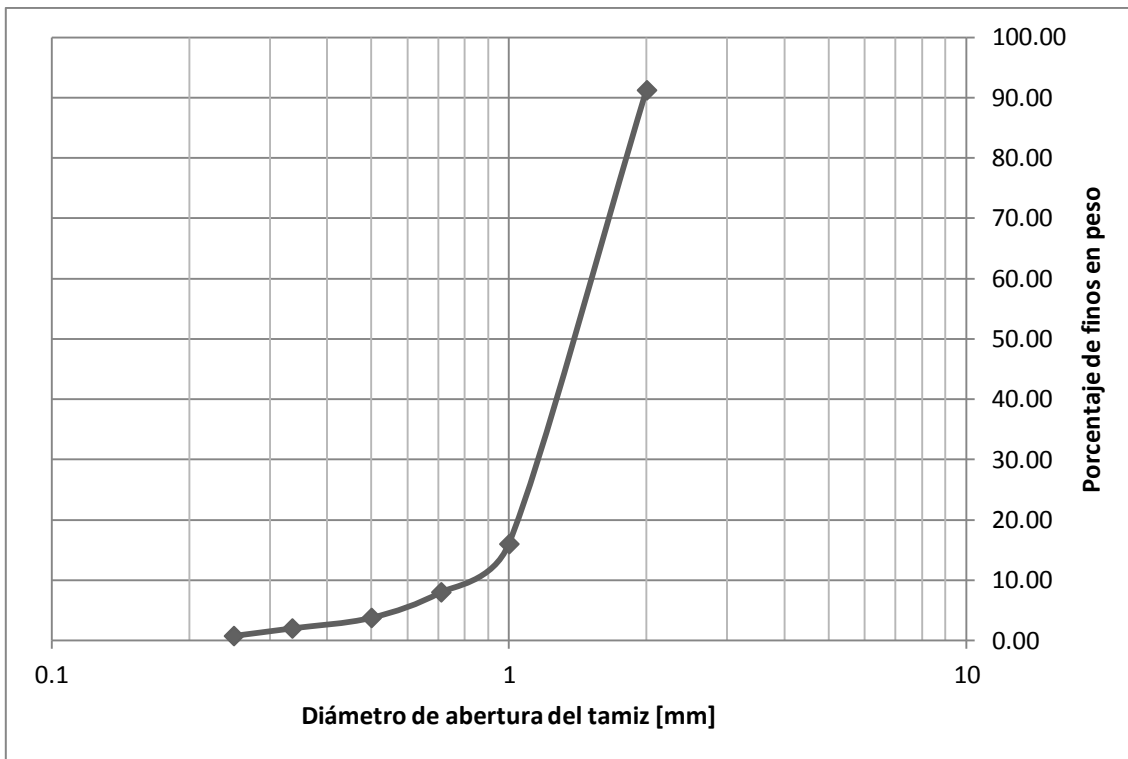


Figura 4.8 Curva de análisis granulométrico de la arena empleada para la elaboración del filtro de flujo descendente acoplado al sistema de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido

De la Figura 4.8 también se obtuvieron los valores de diámetro de partícula: d_{10} (definido como el tamaño efectivo de un medio filtrante), d_{60} y el coeficiente de uniformidad (UC) que se define como la relación entre el d_{60} y el d_{10} para la arena empleada como material filtrante. El diámetro efectivo obtenido del análisis granulométrico es de 0.85 mm el cual excede ligeramente al tamaño efectivo indicado por Metcalf & Eddy, el cual es de 0.65 mm para un filtro convencional estratificado que incluya arena [14]. El coeficiente de uniformidad obtenido también es mayor que el valor típico para arena, pues el primero es

de 1.88 y el de referencia indica que debe ser ≤ 1.5 [14] . En la Tabla 4.23 se indican las propiedades típicas de la arena que es empleada como material filtrante.

Tabla 4.23 Propiedades típicas de la arena como material filtrante [14]

Parámetro	Intervalo/Valor
Gravedad específica	2.55 - 2.65
Porosidad	0.40 - 0.46
Esfericidad	0.75 - 0.85

En base a los resultados obtenidos se puede manifestar que la arena empleada como material filtrante es de relativamente buena calidad, sin embargo, cuando se decida instalar este filtro a escala piloto o industrial, será mejor realizar un tamizado previo del material de modo que se ajuste más a los parámetros de tamaño efectivo y coeficiente de uniformidad indicados en la literatura para la arena.

4.3.1.2.2 Caracterización del efluente obtenido luego de ser sometido a un proceso de filtración

Luego de realizada la neutralización de los efluentes de pelambre y curtido en el reactor y de la remoción del H₂S por la incorporación de aire para que el mismo se absorba en la lechada de cal, se transfirió la mezcla neutralizada al filtro lento. En una fase preliminar al únicamente permitir que fluya directamente la mezcla no se obtuvo un efluente de buenas características pues el mismo presentaba turbidez prácticamente similar a la de la mezcla neutralizada. En la literatura se indica que para obtener una filtración más eficiente es

necesario permitir la formación de una torta de filtrado de los materiales propios que se encuentran en el líquido a filtrar [57] [14]. Al incorporar este criterio, de que el propio material removido actúa como un filtro (autofiltración) [14] al diseño, se permitió la formación de una torta de filtrado con los propios lodos de la mezcla neutralizada, al realizar esto se obtuvo un efluente de considerables mejores condiciones y al realizar su caracterización se obtuvieron los resultados indicados en la Tabla 4.24

Tabla 4.24 Comparación de los porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el efluente obtenido del tratamiento físico-químico de las aguas residuales de pelambre y curtido, sometido ya sea a sedimentación de los lodos de proceso o a filtración lenta

Parámetro	Mezcla Pelambre/ Curtido	Efluente con sedimentación de lodos de 6 días	Efluente filtrado	% de Remoción (con sedimentación)	% de Remoción (con filtración)
S ²⁻ [mg l ⁻¹]	577.82	0.21	0.21	99.96	99.96
Cr [ppm]	4510.00	56.20	16	98.75	99.65
pH	7.45	7.45	7.45		
DQO total [g l ⁻¹]	27.30	8.12	8.44	70.24	69.10
SST [g l ⁻¹]	1.82	0.63	1.27	65.66	30.22
SSV [g l ⁻¹]	0.70	0.27	0.28	61.69	59.77
Turbidez [NTU]	9510.00	185.50	224	98.05	97.64

Como se puede apreciar, los porcentajes de remoción de los diferentes parámetros, como por ejemplo del sulfuro, son bastante similares y comparables a los obtenidos durante la sedimentación por seis días de los lodos de proceso. En otros casos, estos porcentajes de remoción se han incrementado como para el cromo o disminuido significativamente como para los sólidos suspendidos totales.

Los procesos de filtración superficial suelen ser bastante eficientes para la disminución de la turbidez la cantidad de sólidos suspendidos, sin embargo, la calidad de la filtración depende como ya se ha mencionado anteriormente de la calidad del material filtrante así como también de las características propias del agua a tratar. Como se aprecia en la Tabla 4.24 se disminuye considerablemente la turbidez (en un 98.05%), sin embargo, el valor al que se llega (224 NTU) es considerablemente más alto que el entregado por otros filtros en funcionamiento (< 1 NTU) según Metcalf & Eddy [14]. Los sólidos suspendidos totales también dan una justificación de que a pesar de que el tratamiento de filtración es relativamente eficiente y representa un ahorro de tiempo de sedimentación considerable, el efluente todavía no presenta una concentración de sólidos adecuada para su descarga, pues según la literatura los procesos de filtración eficiente otorgan concentraciones de sólidos suspendidos entre 2.8 y 3.2 mg l⁻¹ [14] y la que se obtiene en este proceso de filtración es mucho más alta. Probablemente con la realización de un segundo ciclo de filtrado superficial la concentración de sólidos pueda ser reducida aun más.

La formación del lecho filtrante tarda alrededor de 15 minutos considerando un volumen de mezcla de pelambre/curtido neutralizado de 250 ml. Una vez formado este lecho filtrante, el tiempo de filtración del sobrenadante oscila entre 30-45 minutos, dándonos un tiempo de proceso de aproximadamente una hora. Comparado con los seis días que tarda la

sedimentación por gravedad de los lodos de proceso de la mezcla neutralizada el proceso de filtración es recomendable e incluso podría ser optimizado para lograr mejores porcentajes de remoción para los diferentes parámetros presentados anteriormente.

4.3.1.3 Estabilización por solidificación de los lodos de proceso

Debido al contenido de humedad de los lodos obtenidos en este proceso, se prepararon diferentes relaciones de mezcla lodo/cemento casi sin la adición de agua. Las mismas fueron evaluadas cualitativamente encontrándose que a una relación de 10 y 17% en peso de muestra se presenta la mejor resistencia al rompimiento por presión manual como se puede apreciar en la Tabla 4.25. En el Anexo 5 se presenta evidencia fotográfica de la realización de esta prueba.

De los resultados obtenidos en las pruebas cualitativas de capacidad máxima de absorción de agua en función del tiempo de los lodos estabilizados se dedujo que la relación del 10% de muestra para la estabilización con cemento es la que menor tendencia tiene a la absorción de agua en función del tiempo.

Una vez determinada que la relación del 10% es la mejor para el proceso de estabilización-solidificación se llevó a cabo el procedimiento de caracterización de lixiviado acorde a lo indicado en la sección Materiales y Métodos. El registro fotográfico de la realización de esta prueba se presenta en el Anexo 5 (foto N° 18). Una vez cumplido el tiempo de agitación de la mezcla y de realizada la filtración al vacío de la misma, el líquido obtenido se sometió a análisis de cromo por absorción atómica obteniéndose una concentración de 0.49 [mg l⁻¹] de cromo total. Nuestro país no cuenta con legislación que regule los

lixiviados que pudieran producirse de materiales estabilizados por solidificación, sin embargo, según parámetros de la EPA [45] y los estándares NBR de la Asociación Brasileña de Normas Técnicas [46], la concentración de cromo que se obtenga de este procedimiento de lixiviación estandarizado no debe superar los 5 [mg l⁻¹]. El material estabilizado en el laboratorio como alternativa de tratamiento de los lodos del proceso de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido no supera esta norma, lo que es un buen indicativo de que el mismo no va a ser un foco de contaminación si llegara a ser utilizado como material de construcción.

Tabla 4.25 Determinación de la relación de mezcla muestra-cemento-agua óptima para la estabilización de los lodos generados durante el proceso de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido

N	Muestra [g]	Cemento [g]	Agua [ml]	Peso total [g]	% en peso de lodo	% en peso de cemento	% en peso de agua	Observaciones
1	3.00	22.00	7.00	32.00	9.38	68.75	21.88	No se rompe al ejercer presión manual, existe una adecuada compactación
2	5.00	20.00	5.00	30.00	16.67	66.67	16.67	No se rompe al ejercer presión manual, existe una adecuada compactación
3	10.00	15.00	0.00	25.00	40.00	60.00	0.00	Se rompe con mayor dificultad, existe una aparente compactación
4	12.50	12.50	0.00	25.00	50.00	50.00	0.00	Se rompe con facilidad, aparenta compactación pero en los bordes externos se evidencia fracturas
5	15.00	10.00	0.00	25.00	60.00	40.00	0.00	Se rompe fácilmente, existe evidencia de fracturas durante la compactación
6	16.30	8.70	0.00	25.00	65.20	34.80	0.00	Se rompe con facilidad, aparenta compactación pero en los bordes externos se evidencia fracturas
7	20.00	5.00	0.00	25.00	80.00	20.00	0.00	No se encuentra completamente seco ni compactado luego de 4 días de secado

4.3.1.4 Elevación del pH del efluente obtenido del tratamiento físico-químico de las aguas residuales de pelambre y curtido para optimizar la remoción de cromo

La concentración obtenida como resultado del tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido analizada durante esta investigación, entrega valores de concentración de cromo que superan de sobremanera la norma. El pH obtenido en este efluente es de 7.45 y según la literatura revisada, el pH óptimo para la precipitación del cromo oscila entre 8 y 9 [9, 25]. Se realizaron experimentos de incremento del pH del efluente (empleando una solución de NaOH al 20%) para determinar si se obtienen menores concentraciones de cromo que las registradas cuando se realizó la sedimentación de la mezcla por 6 días y cuando se llevó a cabo el filtrado de la misma. En la Tabla 4.26 se registran los resultados de la prueba de elevación de pH para optimización en la remoción de cromo. Como se puede apreciar realizando esta elevación del pH del efluente obtenido de la filtración (del cual ya han sido removidos previamente los sulfuros), el mismo ya cumple con los parámetros de descarga tanto para sulfuro como para cromo, contaminantes que eran el objetivo principal del desarrollo de este tratamiento.

Tabla 4.26 Concentraciones de cromo en los diferentes procesos llevados a cabo en el tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido

Muestra	Concentración de Cr total [ppm]
Efluente producto de la sedimentación por 6 días de los lodos	56.20
Efluente producto de la filtración de la mezcla	16.00
Efluente basificado hasta pH entre 8-9	4.00

4.3.1.5 Reutilización de la lechada de cal y determinación del pH mínimo de trabajo

La lechada de cal empleada para la absorción del H_2S generado producto de la neutralización del efluente de pelambre se caracteriza por ser una solución saturada de calcio con un contenido de cal de 20 g l^{-1} como ya se ha indicado anteriormente. Sin embargo, el factor determinante para lograr una adecuada absorción del sulfuro de hidrógeno es el pH de la lechada de cal, pues como se ha demostrado anteriormente a pH alcalino la especie de sulfuro predominante es el ión HS^- que permanece en solución. Tener al sulfuro en solución en la lechada de cal es uno de los objetivos del sistema de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido, pero para garantizar esto es necesario que se tenga un pH elevado en la solución [58]. Al reutilizar la lechada de cal para la absorción del sulfuro de hidrógeno se produce una disminución del pH, como se puede apreciar en la Tabla 4.27, entonces por criterios de operación y seguridad es necesario determinar el número aproximado de veces que la lechada de cal puede ser utilizada o caso contrario un parámetro que indique hasta cuándo puede ser empleada la misma en el proceso.

En el caso de esta investigación, se ha elegido al pH (por lo ya mencionado anteriormente) como el parámetro de operación que indique hasta cuándo puede ser la lechada empleada tal cual en el proceso. En base al cálculo de los valores de α para las diferentes especies de sulfuro y en base a la concentración definida como umbral de olor para el H_2S (0.1 ppm) [3] se ha establecido que al reducirse el pH de la lechada hasta un valor de 10.13 y manteniendo las relaciones de volumen y concentraciones de sulfuro de trabajo, la misma deberá ser descartada o reutilizada en el proceso de pelambre [59].

En la Tabla 4.28 se presentan los efectos sobre la salud de las diferentes concentraciones de ácido sulfhídrico.

Tabla 4.27 Disminución del porcentaje de absorción de sulfuro de la lechada de cal empleada como medio de absorción

Número de experimento	Concentración de sulfuro en la lechada de cal [mg l ⁻¹]	Porcentaje de remoción (en base al efluente de pelambre utilizado)
1	37.36	90.93
2	74.17	89.59

Tabla 4.28 Concentración de ácido sulfhídrico en el aire expresado en ppm y su efecto sobre la salud humana [3]

Concentración de H ₂ S	Efecto sobre la salud humana
Umbral olfatorio	Aproximadamente 0.1 ppm
Menos de 10 ppm	Sin señales de intoxicación
100-150 ppm	Irritación de ojos y de las vías respiratorias
200-300 ppm	Grave intoxicación local de las mucosas con signos generales de intoxicación luego de 30 minutos
300-700 ppm	Intoxicación subaguda de las mucosas
700-900 ppm	Grave intoxicación, muerte después de 30-60 minutos
1000-1500 ppm	Desmayo y calambres, muerte después de pocos minutos.

5. Conclusiones

- Los procesos de curtiembre debido a las características de los productos que emplean (pieles de ganado, químicos) presentan un elevado grado de contaminación en varios componentes ambientales, como agua, suelo y aire. No obstante, la generación de efluentes líquidos como los de pelambre, curtido y remojo (procesos básicos en la industria del curtido) constituyen el problema más representativo.
- La legislación ecuatoriana no cuenta con un límite de descarga para el cromo total, únicamente para el Cr (VI), esto dificulta determinar cuan eficiente tiene que ser un tratamiento de remoción de cromo en la curtiembre para cumplir con la legislación, sin embargo, se pueden tomar como referencia parámetros internacionales estrictos para determinar la eficiencia del proceso.
- Existen numerosos procesos físicos, químicos, biológicos y combinados para el tratamiento de los efluentes de curtiembre, sin embargo, la mayoría de ellos para conseguir altos porcentajes de remoción de los contaminantes requieren de tecnologías complejas, químicos costosos o de procesos acoplados que conllevan elevados consumos de energía y gastos en operación y mantenimiento de los sistemas.
- Para el caso del pelambre el sulfuro constituye el problema más representativo pues se encuentran en concentraciones superiores a los 800 mg l⁻¹. En cuanto al curtido, la problemática de este efluente se asocia a la concentración elevada de cromo con

valores entre 4000 y 5000 mg l⁻¹. Para el remojo, la concentración de cloruros así como también los sólidos en suspensión constituyen los problemas a tratar. No obstante, el denominador común a tratar en todos estos efluentes es la materia orgánica pues la misma se encuentra en concentraciones entre los 7000 y los 40000 mg l⁻¹.

- La agitación es una herramienta que contribuye a que los procesos de neutralización se lleven a cabo de mejor manera pues con la misma se favorece el contacto entre las sustancias empleadas. Sin embargo, si se requiere una transferencia de masa de esta neutralización (por ejemplo del H₂S generado en la neutralización del pelambre) la agitación (alrededor de 200 rpm) resulta insuficiente, por tanto se puede incorporar sistemas de aireación.
- A escala batch - laboratorio el sistema alternativo propuesto (mezcla controlada en una relación 40/60% v/v de los efluentes de pelambre y curtido para lograr su neutralización), se logró porcentajes comparables de remoción a los obtenidos en la experiencia realizada con el método convencional de neutralización (añadiendo H₂SO₄ al pelambre y Na₂CO₃ al curtido) cuyas condiciones no fueron las más óptimas para promover la remoción de los contaminantes.
- El prototipo para el tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido presenta una remoción de sulfuro y cromo superior al 98% luego de una sedimentación de los lodos de proceso de alrededor de 6 días, sin embargo, todavía

presenta concentraciones elevadas de materia orgánica y sólidos por lo que se puede considerar la incorporación de etapas posteriores de tratamiento, pues el proceso investigado en esta tesis constituye un tratamiento preliminar.

- Los lodos de proceso obtenidos se caracterizan por su elevado porcentaje de humedad y albergan al cromo proveniente del curtido. Para los mismos se escogió la estabilización por solidificación con cemento como alternativa de tratamiento obteniendo muy buenos resultados y generación de lixiviado por debajo de normas internacionales.
- La coagulación/ floculación resulta una alternativa no tan eficiente de tratamiento para el efluente de remojo pues con la misma se consiguen apenas porcentajes de remoción de sólidos en suspensión de alrededor del 89% y una remoción de DQO de 59% aproximadamente empleando una concentración de 200 mg l^{-1} de coagulante (FeCl_3) a un pH de 7.5. A pesar de que existe remoción, el efluente no cumple con la norma para ninguno de los parámetros indicados.
- La incorporación de un filtro a base de arena y grava que actúa como un sistema de filtración superficial al formarse la torta de filtrado, disminuye considerablemente el tiempo requerido para obtener un efluente clarificado. El mismo presenta características similares al efluente sometido a sedimentación de los lodos de proceso (a excepción de los sólidos en suspensión donde el porcentaje de remoción disminuye).

- Se ha determinado que el parámetro determinante para la reutilización en el proceso de la lechada de cal es el pH, siendo que al obtenerse un valor de 11.5 la lechada debe ser parcialmente regenerada o incorporada al proceso de pelambre y de este modo evitar la liberación del H₂S.
- El sistema de tratamiento analizado en esta investigación constituye una alternativa de tratamiento viable para curtiembres medianas, pues el mismo no requiere de químicos costosos sino mas bien es un proceso dependiente del pH, parámetro que puede ser controlado en las instalaciones y de tal modo se puede conseguir el tratamiento preliminar de los complicados efluentes de pelambre y curtido

6. Recomendaciones

- En los sistemas a escala laboratorio y prototipo se debe vigilar constantemente el estado de las mangueras y otras conexiones pues las mismas deben estar siempre limpias para que el proceso mantenga su eficiencia.
- Se debe construir sistemas extremadamente herméticos, pues la presencia de fugas disminuye los porcentajes de absorción y además ponen en peligro la salud de los operadores del tratamiento al estar en contacto con un gas peligroso como el H₂S.
- Como se ha indicado anteriormente el sistema propuesto en esta investigación constituye un tratamiento preliminar, por lo que se recomienda analizar la incorporación de un sistema adicional de tratamiento de materia orgánica y sólidos o sino incluir este efluente a los demás obtenidos de la curtiembre para realizar un tratamiento más completo, pero en ausencia de contaminantes dificultosos y riesgosos como el cromo y el sulfuro.
- Se debería realizar una investigación en la que analice la factibilidad de mezclar controladamente los efluentes básicos (remojo y sus lavados + pelambre y sus lavados) con los efluentes ácidos (desencalado y lavados + curtido y lavados) para lograr remociones comparables a las presentadas en este estudio.

- Realizar un tamizado previo del material a ser empleado como medio filtrante (especialmente de la arena) para ajustar sus características a las provistas por la literatura.
- La curtiembre objeto de esta investigación debe considerar la incorporación de criterios de buenas prácticas ambientales en sus procesos de fabricación de cuero, de modo que se reduzcan las concentraciones de los contaminantes en sus efluentes y el consumo de agua, la cantidad de residuos y emisiones. Adicionalmente debería realizar un análisis de factibilidad y un balance económico de las ventajas y desventajas de la incorporación de estos criterios en los procesos o de la construcción de tratamientos tipo “end of pipe”.
- Se recomienda escalar este prototipo a una planta piloto para determinar si a condiciones reales, el sistema todavía mantiene su eficiencia.

7. Bibliografía

1. Moreta, M., *Tungurahua eje productivo de la Sierra centro* in *Revista Líderes* 2009, Diario El Comercio Ecuador
2. Ramasami, T.P., B.G.S, *Environmental aspects of leather processing* Proc. LEXPO XV, 1991.
3. Angelinetti, A.y Cantera, C., *Remojo, Depilado y sus Aguas Residuales. Problemas y soluciones* 1987, Buenos Aires, Argentina Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC).
4. Foureman, G. *Toxicological Review of Hydrogen Sulfide*. 2003.
5. *Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects*. Concise International Chemical Assessment Document 53, 2003.
6. Grevatt, P. *Toxicological Review of Hexavalent Chromium* 1998.
7. Kongjao, S., Damronglerd, S., yHunsom, M., *Simultaneous removal of organic and inorganic pollutants in tannery wastewater using electrocoagulation technique*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008. **25**(4): p. 703-709.
8. *Prevención de la contaminación en una curtiembre del Ecuador* Casos de Aplicaciones Tecnológicas Ambientales en el Ecuador 1998.
9. Peñafiel, R.y Guamanquispe, M., *Diseño de una planta de aguas residuales de una tenería* in *Ingeniería Química* 1998, Escuela Politécnica Nacional Quito
10. *Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins*. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2001.
11. *Guía Técnica de Producción más limpia para curtiembres* Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles 2003.

12. *Cleaner Production in Leather Tanning* UNEP, Editor 1996, UNEP: Francia
13. Alzate, A.y Tobón, O. *Manual Ambiental Sectorial*. Proyecto Gestión Ambiental en la Industria de la Curtiembre 2004.
14. *Wastewater engineering : treatment, disposal, and reuse / Metcalf & Eddy, Inc.* McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering, ed. G. Tchobanoglous, et al.1991, New York :: McGraw-Hill.
15. *Guía para el control de la contaminación industrial: Curtiembres* 1999.
16. Winkler, M., *Tratamiento Biológico de Aguas de Desecho*1986, México Editorial Limusa
17. Babu, R.R., et al., *Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation* Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 2007. **42**: p. 201-206.
18. Apaydin, Ö., Kurt, U., yGönüllü, M.T., *An Investigation on the treatment of tannery wastewater by electrocoagulation* Global NEST Journa, 2008. **11**: p. 546-555.
19. Song, Z., Williams, C.J., yEdyvean, R.G.J., *Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation*. Desalination, 2004. **164**(3): p. 249-259.
20. Rameshraj, D.y Suresh, S., *Treatment of Tannery Wastewater by Various Oxidation and Combined Processes*. International Journal of Environmental Research 2011. **5**: p. 349-360.
21. *Oxidación del sulfuro usando peróxido de hidrógeno* Boletín Técnico 2006.
22. Sayers, R.L., *Rogor Removal and Recovery of sulfide from tannery wastewater* E.P.A. US, Editor 1977: Cincinnati.
23. Mijaylova, P.y Juárez, M., *Remoción de sulfuros en efluentes de pelambre para su recuperación y aprovechamiento*. Biblioteca Virtual de Desarrollo sostenible y salud ambiental 2004.

24. Esmaeili, A., Mesdaghinia, A., yRezaeian, M., *Chromium (III) Removal from Tannery Wastewater by Precipitation Process*. Journal of Rafsenjan University of Medical Sciences, 2005. **4**(3): p. 174-179.
25. Panswad, T., et al., *A bench-scale study on chromium recovery from tanning wastewater*. Water Science and Technology, 1995. **31**(9): p. 73-81.
26. Guo, Z.-R., et al., *Enhanced chromium recovery from tanning wastewater*. Journal of Cleaner Production, 2006. **14**(1): p. 75-79.
27. Borai, E., El-Dessouky, S., yHassan, H., *Mixed silica and alumina hosted carboxylate oxide for removal of chromium species from wastewater*. Adsorption, 2007. **13**(1): p. 61-71.
28. Kocaoba, S.y Akcin, G., *Chromium(III) Removal from Wastewaters by a Weakly Acidic Resin Containing Carboxylic Groups*. Adsorption Science & Technology, 2004. **22**: p. 401-410.
29. Mohan, D.y Pittman Jr, C.U., *Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**(2): p. 762-811.
30. Shawabkeh, R., *Adsorption of chromium ions from aqueous solution by using activated carbon-aluminosilicate material from oil shale*, J. Loureiro and M. Kartel, Editors. 2006, Springer Netherlands. p. 249-254.
31. Mohan, D., Singh, K.P., ySingh, V.K., *Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **135**(1-3): p. 280-295.
32. Zouboulis, A.I., et al., *Study of tannery wastewater treatment in a leather industry of the area of Kastoria AQUA*, 2006.
33. Durai, G.y Rajasimman, M., *Biological Treatment of Tannery Wastewater* Journal of Environmental Science and Technology 2011. **4**: p. 1-17.

34. Haydar, S., Aziz, J.A., yAhmad, M.S., *Biological Treatment of Tannery Wastewater Using Activated Sludge Process*. Pakistan Journal of Engineering and Applied Science 2007. **1**.
35. Ganesh, R., Balaji, G., yRamanujam, R.A., *Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor—Respirometric assessment*. Bioresource Technology, 2006. **97**(15): p. 1815-1821.
36. Yanfang, N., et al., *Treatment of high density tannery effluent by UASB process* Shaanxi University of Science and Technology 2005.
37. Rajesh Banu, J.y Kaliappan, S., *Treatment of tannery wastewater using hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor*. Journal of Environmental Engineering and Science, 2007. **6**(4): p. 415-421.
38. Song, Z., Williams, C.J., yEdyvean, R.G.J., *Tannery Wastewater Treatment Using an Upflow Anaerobic Fixed Biofilm Reactor (UAFBR)*. Environmental Engineering Science, 2003. **20**: p. 587-599.
39. YJ, C., et al., *Treatment of tannery wastewater with high nitrogen content using anoxic/oxic membrane bio-reactor (MBR)*. Journal of environmental Science and Health 2004. **39**.
40. Goltara, A., Martinez, J., yMendez, R., *Carbon and nitrogen removal from tannery wastewater with a membrane bioreactor*. Water Science and Technology, 2003. **48**: p. 207-214.
41. Di Iaconi, C., et al., *Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR)*. Water Research, 2002. **36**(9): p. 2205-2214.
42. Mandal, T., et al., *Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment*. Desalination, 2010. **250**(1): p. 87-94.
43. Quintus, F.y Ryan, M., *Calculations in Analytical Chemistry* 2003, Nueva York Universidad de Arizona

44. American Public Health Association, e.a., *Standard Methods for the examination of water and wastewater* 1998, Washington D.C.
45. LaGrega, M.D., *Hazardous waste management / Michael D. LaGrega, Phillip L. Buckingham, Jeffrey C. Evans*. McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering, ed. J.C. Evans and P.L. Buckingham 1994, New York :: McGraw-Hill.
46. Abreu, M.A. y Toffoli, S.M., *Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics*. *Ceramics International*, 2009. **35**(6): p. 2225-2234.
47. *El impacto ambiental de la industria curtidora* 2004.
48. Choudhary, R.J., A; Jha, M, *Enzyme technology applications in leather processing* *Indian Journal of Chemical Technology*, 2004. **11**: p. 659-671.
49. Suresh, V., et al., *An improved product-process for cleaner chrome tanning in leather processing*. *Journal of Cleaner Production*, 2001. **9**(6): p. 483-491.
50. Salas, G., *Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre* *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química* 2005. **8**.
51. Méndez, R., et al., *Producción limpia en la industria de curtiembre* 2007: Servizo de Publicacións e Intercambio Científico, Universidade Santiago de Compostela
52. Gunn, A.D., R; Giorgetti, R; Gillot, N; Wishart, S; Pedley, S, *Use of sewage sludge in construction* 2004, Londres CIRIA.
53. Galiana, M.V., *Estudio experimental de minimización de la contaminación de efluentes de la industria de curtidos aplicando reutilización de baños residuales y tratamientos con procesos de membrana y biológicos*, in *Dpto. Ingeniería Química y Nuclear* 2010, Universidad Politécnica de Valencia Valencia
54. Voice, T.C., et al., *Evaluation of Chromium Recovery Opportunities in a Leather Tannery*. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1988. **5**(4): p. 343-352.

55. *Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de efluentes: Recurso agua* in *Libro VI Anexo I* 2003, Ministerio del Ambiente Ecuador
56. *Tanning and Leather Finishing Pollution Prevention and Abatement Handbook*, 1998.
57. Stephenson, T., *Membrane bioreactors for wastewater treatment* 2000, Londres: IWA Publishing.
58. Olausson, S., Wallin, M., yBjerle, I., *A model for the absorption of sulphur dioxide into a limestone slurry*. *The Chemical Engineering Journal*, 1993. **51**(2): p. 99-108.
59. Speece, R.E., *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. *Environmental Science & Technology*, 1983. **17**(9): p. 416A-427A.
60. Atlasy Bartha, *Ecología Microbiana y Microbiología Ambiental* 2002, Madrid
61. Bass-Becking, Kaplan, yMoore, *Limits of the Natural Environment in term of pH ans Oxidation-Reduction Potentials*. *Journal of Geology*, 1960(68): p. 243-284.

Anexos

Anexo 1: Lista de acrónimos

DQO: Demanda Química de Oxígeno

DBO₅: Demanda Biológica de Oxígeno medida al quinto día

ST: Sólidos totales

SV: Sólidos volátiles

SST: Sólidos suspendidos totales

SSV: Sólidos suspendidos volátiles

pH: Potencial de hidrógeno

TCLP: Toxicity Characteristic Leaching Procedure

TULSMA: Texto Unificado de Legislación Secundario del Ministerio del Ambiente

Anexo 2: Protocolos detallados de los métodos analíticos

Sólidos totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV)

Los crisoles fueron colocados en el horno mufla (Vulcan 3-550, Dentsply; York, Pennsylvania) a una temperatura de 550 °C para asegurar la no existencia de residuos orgánicos que pudieran interferir con las mediciones. Al sacarlos del horno mufla, se los colocó sobre un desecador, se esperó a que se enfríen, se los rotuló y registró su peso (m_c) con la ayuda de una balanza analítica (MS204S, Mettler Toledo AG; Greinfensee, Suiza). A cada uno de los crisoles se le añadió una muestra de lodo (ya sea en masa o volumen dependiendo de las características del mismo) y se registró el peso del crisol más el lodo (m_{LH}). A continuación las muestras fueron sometidas a un proceso de evaporación en el horno convencional (GC Series Lab Ovens, Quincy Lab Inc., Chicago, Illinois) a una temperatura de 105 °C durante toda la noche. Después de este proceso, se registró el peso de los crisoles más el lodo seco (m_{LS}) y los mismos posteriormente ingresaron al horno mufla por un lapso de 3 horas luego de lo cual se registró el peso de los crisoles más las cenizas (m_C).

Las ecuaciones 1 y 2 fueron empleadas para el cálculo de ST y SV respectivamente:

$$1. \quad ST \text{ (g L}^{-1}\text{)} = \frac{m_{LS}}{V_{lodo}}$$

$$2. \quad SV \text{ (g L}^{-1}\text{)} = \frac{m_C - m_{LS}}{V_{lodo}}$$

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

Se emplearon filtros de fibra de vidrio (934-AH, de 90 mm de diámetro, Whatman - Piscataway; NJ, USA) y un equipo de filtración al vacío (marca Oberoi). Se rotularon los filtros con lápiz y se registró su peso individual con la ayuda de la balanza analítica. Luego se los colocó en el equipo de filtración al vacío y se filtró un volumen de 15 ml de muestra. Como se indicó en el método anterior, los filtros fueron sometidos a un proceso de evaporación en el horno convencional a una temperatura de 105 °C durante toda la noche, luego se retiraron del horno, se registró el peso del filtro más el lodo seco (m_{LS}) y se llevaron al horno mufla durante 3 horas a una temperatura de 550 °C, luego de lo cual se registró el peso del filtro más las cenizas (m_C)

Las ecuaciones 3 y 4 se emplearon para el cálculo de SST y SSV

$$3. SST (g L^{-1}) = \frac{m_{LS}}{V_{muestra}}$$

$$4. VSS (g L^{-1}) = \frac{m_C - m_{LS}}{V_{muestra}}$$

Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Se emplea la solución de digestión a base de Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y Dicromato de Potasio ($K_2Cr_2O_7$), una solución de Nitrato de plata ($AgNO_3$) con ácido sulfúrico concentrado en relación de 6 g de $AgNO_3$ por kg H_2SO_4 y las muestras del efluente ya sea centrifugadas (DQO soluble) o no (DQO total).

La DQO de las muestras se la determinó en base a una curva de calibración elaborada a partir de estándares de ftalato ácido de potasio (KHP) con concentraciones conocidas (0, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 mg O₂ L⁻¹). Tanto los estándares, el blanco y las muestras se prepararon según lo indicado en la **Tabla a.1**. Cabe indicar que las muestras se prepararon por triplicado para garantizar la confiabilidad de los datos y de presentar DQOs muy altas, las mismas fueron sometidas a un proceso de dilución para asegurar que la absorbancia registrada se encuentre dentro de los puntos de la curva de calibración.

Luego de la preparación, se sometieron a un proceso de digestión a una temperatura de 150 °C en el horno convencional por un lapso de 2 horas, se las retiró del horno, se dejó enfriar y se midió la absorbancia de las mismas en el espectrofotómetro (Spectronic 20 D+, Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, Massachusetts, USA) a una longitud de onda de 600 nm.

Cada vez que se lleve a cabo este método analítico, se deben correr los blancos y estándares y elaborar la respectiva curva de calibración de modo que se minimicen los errores instrumentales y se asegure la precisión del método. En el Anexo 3 se presenta un ejemplo de la curva de calibración empleada para la realización de los experimentos.

Tabla a.1 Detalle de la preparación de muestras y estándares para la determinación de la DQO

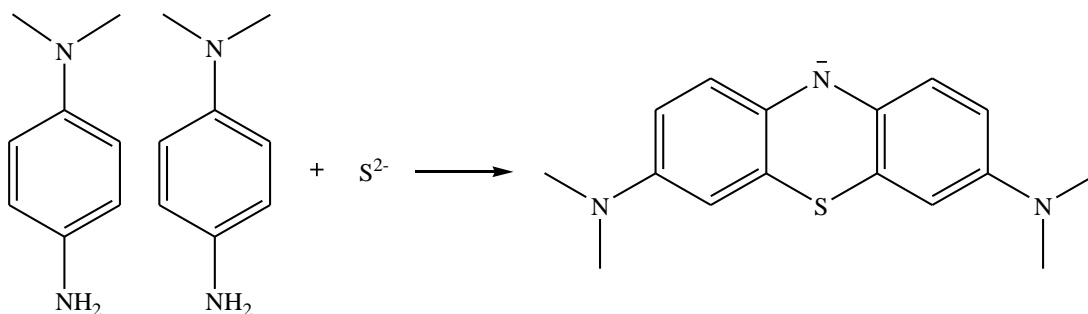
Volumen de muestra (ml)	Solución de digestión (ml)	Ácido sulfúrico (ml)	Volumen final (ml)
2.5	1.5	3.5	7.5

Determinación de Cromo total

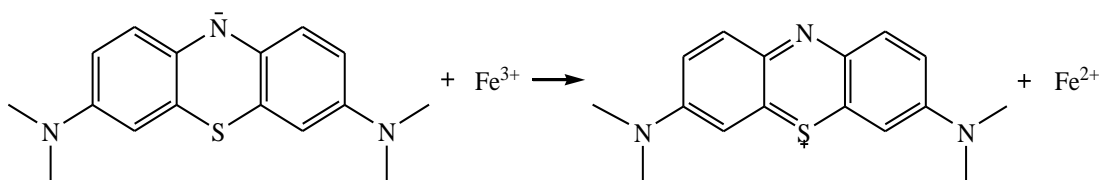
Se puso en marcha el espectrofotómetro de absorción atómica (210 VGP, Buck Scientific; Connecticut, USA) de acuerdo a las indicaciones del manual y se prepararon estándares de 1, 2, 3,4, 5 mg l⁻¹ de Cr a partir de una solución stock de 1000 mg l⁻¹. Con dichos estándares se elaboró la curva de calibración del equipo y a continuación se procedió a medir la concentración de cromo en cada una de las muestras. Las muestras debieron ser previamente diluidas para que su concentración esté dentro del rango de medición del instrumento y dicho factor de dilución fue considerado para la determinación de la concentración real. Para emplear dicho método para la determinación de cromo en los lodos del proceso, se tomó una cantidad de 50 mg de lodo previamente seco y calcinado, se lo disolvió en una solución 1 N de H₂SO₄ y posteriormente a esta solución se le realizó la dilución necesaria para que la concentración se encuentre dentro del rango de medición del espectrofotómetro de absorción atómica.

Determinación de Sulfuro

El mismo se basa en la reacción del sulfuro con el reactivo colorimétrico DMP (oxalato de N,N-dimetil-p-fenildiamina) en medio ácido que conlleva a la formación de azul de metileno cuya presencia es monitoreada con la ayuda de un espectrofotómetro.



[60]



[61]

El procedimiento básico se detalla a continuación: En un balón volumétrico de 25 ml se agregó la muestra (en el volumen óptimo a ser determinado con cálculos analíticos para que la concentración en el balón no sea mayor a 1 mg l^{-1}). A continuación se agregaron 5 ml de la solución de cloruro de zinc (2%) y agua destilada hasta el 75% de la capacidad del balón para disolver el cloruro de zinc. Luego se incorporaron 2.5 ml de solución de DMP (2 g l^{-1}) con 20% de ácido sulfúrico concentrado y 0.125 ml de solución de sulfato de amonio y hierro (III) (100 g l^{-1}). Antes de la medición de la absorbancia de las muestras a una longitud de onda de 670 nm con la ayuda del espectrofotómetro, se realizó la curva de

calibración con concentraciones de sulfuro entre 0 (blanco) y 1 mg l^{-1} cuyos datos se presentan en el Anexo 3.

Determinación de Cloruros

Con la ayuda de un electrodo de cloruro (9617BNWP, Thermo Scientific, Massachusetts, USA) y un equipo multiparámetro (Thermo Scientific, Massachusetts, USA). En primer lugar se prepararon estándares de cloruro con concentraciones de 5, 25, 50, 75, 100 y 1000 ppm. A continuación, en un vaso de precipitación se colocaron 10 ml de agua destilada, 0.2 ml de solución ISA (empleada para limitar la interferencia de otros aniones) y 0.1 ml del estándar de 1000 ppm. Se procedió a conectar al electrodo al multiparámetro y se colocó al equipo en la función de medición de conductividad en unidades de mV. Se realiza la primera medición y a continuación a la solución antes descrita se agrega 1 ml del estándar de 1000 ppm, se registra esta segunda medición y si la diferencia entre las dos oscila entre 50 y 60 ppm los estándares funcionan adecuadamente. Se elaboró la curva de calibración con los estándares preparados anteriormente (se utiliza 10 ml de estándar y 0.2 ml de solución ISA) y a continuación se midieron las muestras con la misma relación de volúmenes de muestra y solución ISA antes descrita. Si se sospecha una elevada concentración de cloruros, las muestras deben ser diluidas y este factor de dilución debe ser considerado al momento de calcular la concentración real.

Determinación de pH

Se empleó un microprocesador medidor de pH (pH 211, Hanna Instruments, USA). En vasos de precipitación de 25 ml se colocó dicho volumen de las muestras a medir, se retiró

al electrodo de la solución de KCl 3M y se lo introdujo en el vaso que aloja la muestra, hasta cuando en la pantalla reflejó un valor estable de pH.

Medición de conductividad

Con la ayuda de un multiparámetro medidor de conductividad. Se conectó el electrodo de referencia al aparato y se colocó al mismo en la función adecuada para medir conductividad y se chequearon que las unidades estén en $\mu\text{S}/\text{cm}$. A continuación, en vasos de precipitación de 25 ml se colocó dicho volumen de muestra y se introdujo el electrodo hasta que el mismo entregue un valor estable de conductividad.

Medición de turbidez

Con la ayuda de un medidor de turbidez (AQUAfast AQ4500, Thermo Scientific, Massachusetts, USA). En primer lugar se realizó la calibración del instrumento con los estándares de 0, 1, 10, 100 y 1000 NTU provistos con el aparato. Debido a que las muestras a medirse presentaban una turbidez bastante alta a simple vista, se realizaron diluciones 1:10 de las mismas y se registraron los valores de turbidez entregados por el equipo, considerando para la turbidez real la dilución efectuada.

Procedimiento de Caracterización de Lixiviado (TCLP)

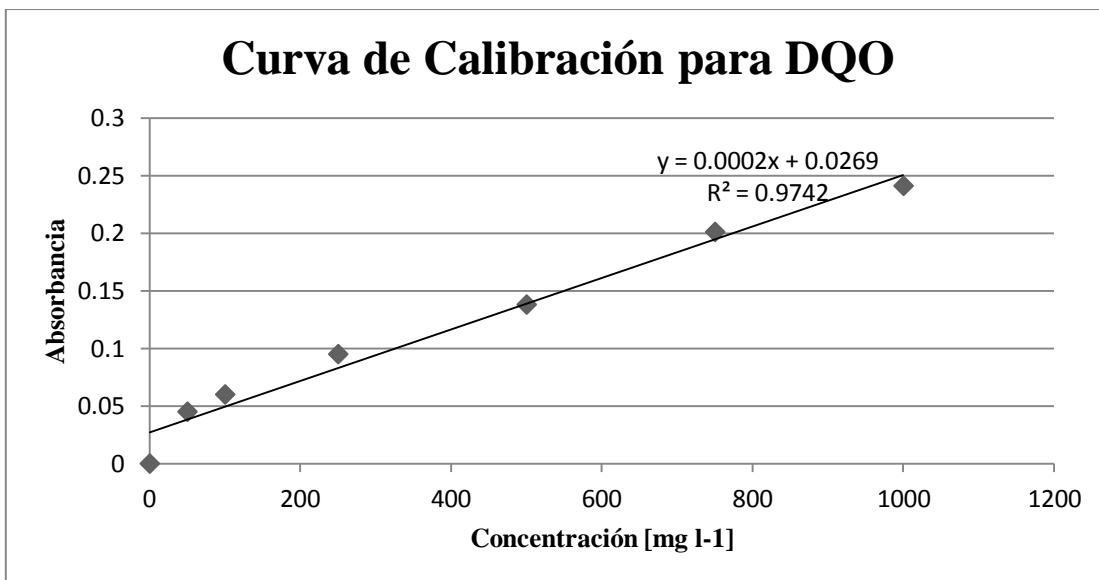
En primer lugar se prepara una solución extractora de $\text{pH } 2.88 \pm 0.05$ en base a agua destilada y ácido acético. Se procede a moler el material estabilizado hasta un tamaño de partícula menor a 9.5 mm y se lo coloca junto a la solución extractora en una relación de peso líquido-sólido 20:1. Se coloca a esta preparación en un agitador magnético durante 18

horas a una temperatura de 22°C y posteriormente se la somete a una filtración al vacío y el líquido filtrado resultante se somete a medición del contaminante en particular

Anexo 3: Ejemplos de las curvas de calibración empleadas

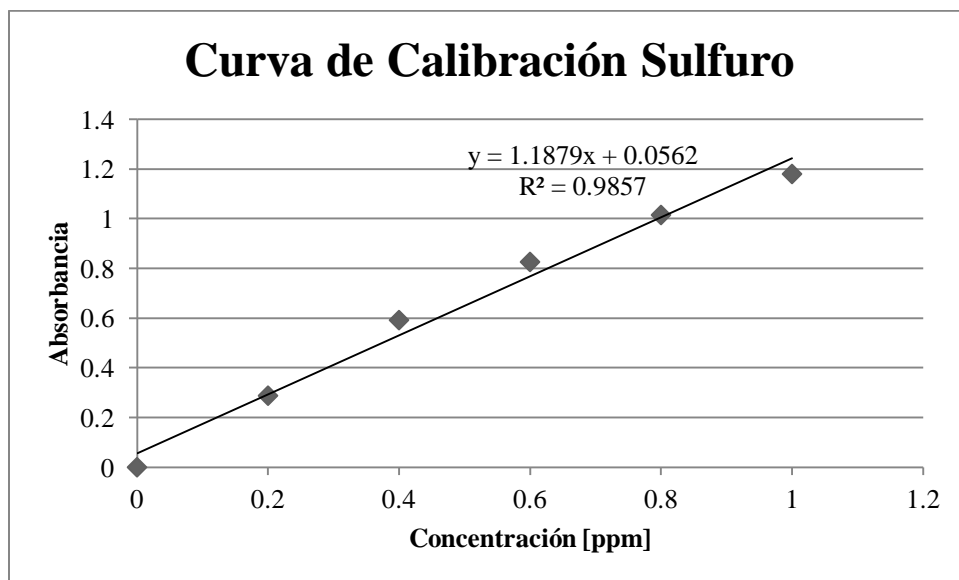
- Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Curva de calibración con estándares de KHP	
Concentración [mg l ⁻¹]	Absorbancia
0	0
50	0.045
100	0.06
250	0.095
500	0.138
750	0.201
1000	0.241
Pendiente	0.000223
Intersección -y	0.026892
RSQ	0.974212



- Sulfuro

Calibración estándar para sulfuro	
Concentración [ppm]	Absorbancia
0	0
0.2	0.288
0.4	0.592
0.6	0.826
0.8	1.015
1	1.18
Pendiente	1.188
Intersección -y	0.056
RSQ	0.993



Anexo 4: Detalle de Cálculos

- Determinación de la masa de ácido sulfhídrico generado en el proceso de neutralización y a ser absorbida en la columna de absorción con lechada de cal.

$$C_{\text{sulfuro pelambre}} = 837.142 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

$$\alpha_{H_2S} = 78.01\% \text{ a un pH de } 7.45$$

$$[H_2S_{ac}] = \alpha_{H_2S} * C_{\text{sulfuro pelambre}}$$

$$[H_2S_{ac}] = (0.7801) \left(837.142 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = 652.97 \text{ mg} \frac{H_2S_{ac}}{\text{l}}$$

$$H_2S_{gas} = H * H_2S_{ac}$$

$$H_2S_{gas} = (0.36) * \left(652.97 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = 235.07 \text{ mg} \frac{H_2S_{gas}}{\text{l}}$$

$$m_{H_2S(gas)} = [H_2S_{(gas)}] * V_{\text{aire en el reactor}}$$

$$m_{H_2S(gas)} = \left(235.07 \text{ mg} \frac{H_2S_{gas}}{\text{l}} \right) (1.6 \text{ l}) = \mathbf{376.11 \text{ mg } H_2S}$$

- Determinación de concentraciones y pH de trabajo de la lechada de cal

$$[H_2S]_g = 0.1 \text{ ppm (asociado al umbral olfatorio)}$$

$$H_2S_{gas} = H * H_2S_{ac}$$

$$H_2S_{ac} = \frac{0.1}{0.36} = 0.278 \text{ ppm}$$

$$[S^{2-}]_{\text{medida lechada}} = 37.36 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

Tabla a.2 Valores de α para diferentes valores de pH de la lechada de cal

% Especie presente	Fórmula de α	pH inicial lechada de cal=12.73	pH final lechada de cal=10.13
% [H ₂ S]	$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$	0.002	0.74
% [HS ⁻]	$\alpha_1 = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$	93.944	99.25
% [S ²⁻]	$\alpha_2 = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$	6.054	0.02

Concentraciones de las especies a pH de 10.13 en la lechada de cal

$$[H_2S] = 37.36 \frac{mg}{l} \times 0.74\% = 0.278 \frac{mg}{l}$$

$$[HS^-] = 37.36 \frac{mg}{l} \times 99.25\% = 37.080 \frac{mg}{l}$$

$$[S^{2-}] = 37.36 \frac{mg}{l} \times 0.02\% = 7.47 \times 10^{-3} \frac{mg}{l}$$

Anexo 5: Fotografías



Foto N° 1: Controles pelambre – curtido para encontrar la relación de mezcla adecuada y lograr la neutralización

Foto N°2: Mezcla pelambre curtido relación de volumen 80/20 %

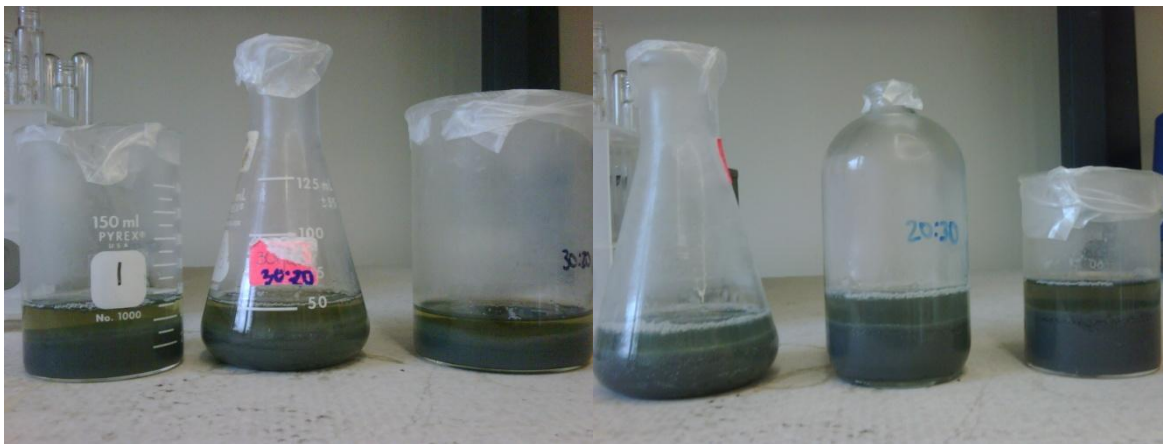


Foto N°3: Mezcla pelambre curtido relación de volumen 60/40%

Foto N°4: Mezcla pelambre curtido relación de volumen 40/60%



Foto N° 5: Mezcla pelambre/curtido
relación de volumen 30/70%



Foto N° 6: Mezcla pelambre/curtido
relación de volumen 20/80%



Foto N°7: Mezcla pelambre curtido
relación de volumen 10/90%



Foto N°8: Experimento batch a escala
laboratorio para la remoción de sulfuro
y precipitación de cromo



Fotografía N°): Pruebas preliminares de
Conexiones del sistema batch a escala laboratorio

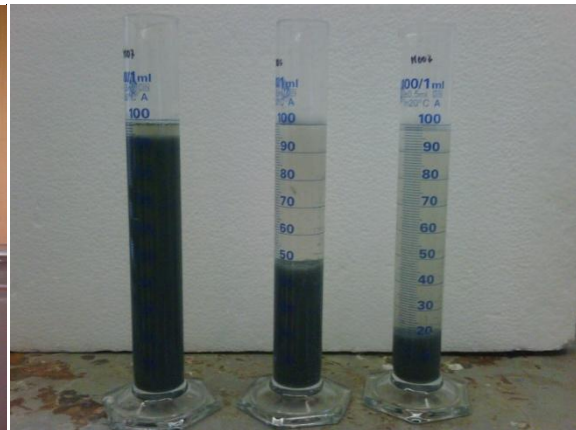


Foto N°9: Determinación de velocidad
de sedimentación de los lodos



Foto N° 10: Prueba de jarras empleada para la determinación de la dosis de coagulante y el pH para el tratamiento del efluente de remojo



Foto 11 y 12: Resultados de la prueba de jarras (sedimentación de los flóculos del efluente de remojo)

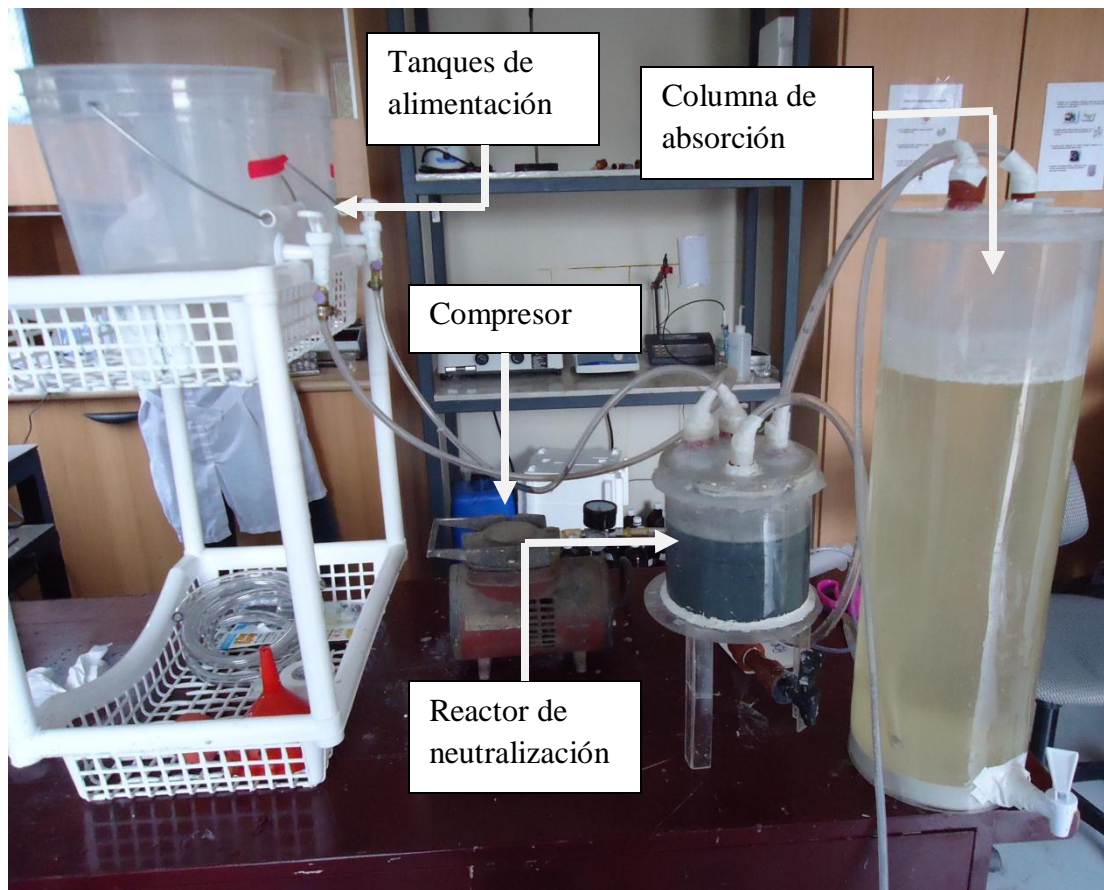


Foto 13: Sistema de tratamiento físico-químico de los efluentes de pelambre y curtido con la columna de absorción que emplea lechada de cal.



Foto 14 y 15: Reactor de neutralización y columna de absorción (vistas individuales)

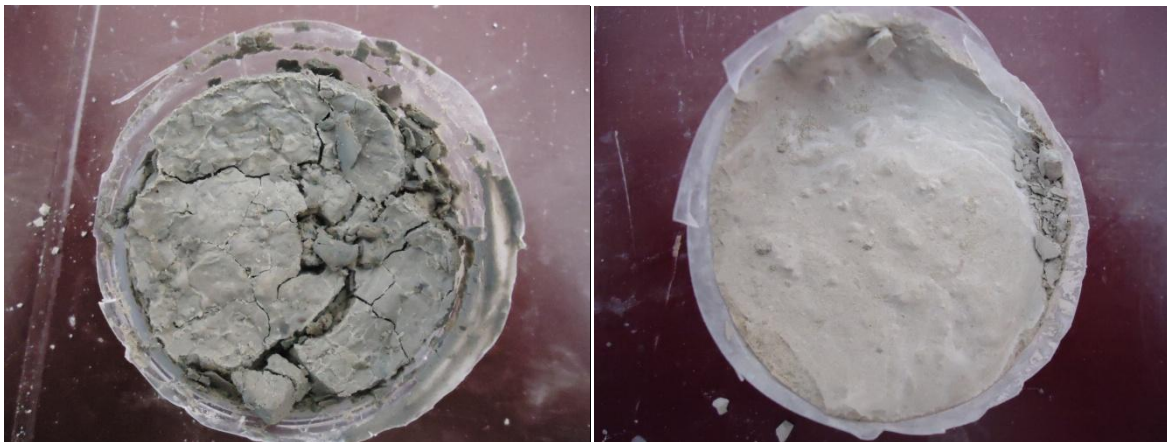


Foto 16 y 17: Experimentos de estabilización por solidificación con cemento de los lodos obtenidos en el proceso

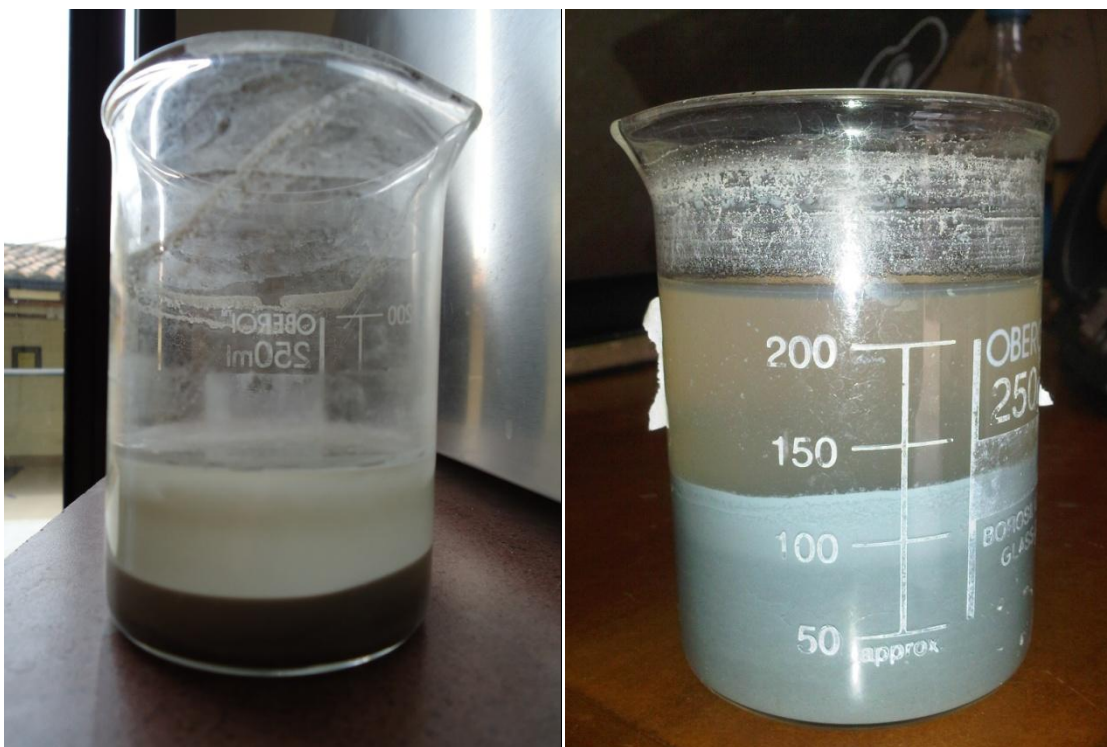


Foto 18: Resultado de la prueba de TCLP

Foto 19: Efluente en proceso de sedimentación obtenido del reactor de neutralización



Foto 20: Incorporación del filtro de arena para tratamiento de la mezcla obtenida del reactor de neutralización.

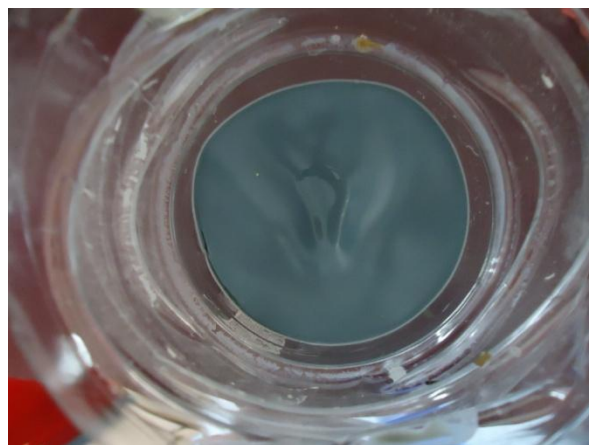


Foto 20: Formación de la torta de filtrado de la mezcla

Anexo 6: Hojas de proceso

22-08-2011

DESENCALADO-PIQUEL-CURTIDO

Bombo No. **5**

Peso curtido: 1340 Kg
 Dividida: 3.0-3.5 mm

Número bandaj: 140
 Peso promedio: 9.6 Kg/b
 Gelatina

Lote: Ecuapiel
 7.4 -8.4 Kg/b
 min 7.0

Proceso	Producto	%	Cantidad (Kg)	Tiempo	T °C	°Be	pH	t.inicial	t.final
Lavado 1	Agua	100	1340		32 °C				
	Sulfato amonio	0.1	1.34 ✓	10 min					
Escumir									
Lavado 2	Agua	100	1340		32 °C				
	Sulfato amonio	0.1	1.34 ✓	10 min					
Escumir									
Desencalado	Sulfato amonio	1.5	20.10 ✓						
	Metabisulfito sodio	0.3	4.02 ✓						
	Humectante	0.05	0.67 ✓	30 min					
	curierpon 3F	0.19	2.55 ✓	35 min					
Escumir									
Lavado 1	Agua	100	1340.00	15 min	20 °C				
Lavado 2	Agua	100	1340.00	15 min	20 °C				
Piquel	Agua	50	670		20 °C				
	sal	7.6	101.84 ✓	20 min		7.0			
	Acido Fórmico	0.6	8.04 ✓	2*15 min					
	Acido Sulfúrico	0.8	10.72 ✓	4*15 min					
	Trupon PEM	0.4	5.38 ✓						
	rueda			1.5 h					
							3,1-3,3		
	Croma	3.5	46.90 ✓	1 h					
	Croma	3.5	46.90 ✓	1 h					
	Trupon MON	0.38	5.09 ✓						
				8 h	40-45 °C			3,6-3,8	

Observaciones

.....

.....

.....

Remojo Enzimático-Pelambre

Bombo No. **6**

Peso salado: 2000 Kg
 Proveedor:
 Clasificación:

Número enteras: **94**
 Peso promedio: 10.6 Kg/b 9.6-12 Kg/b
 Tamaño:
 Obs:

Proceso	Producto	%	Cantidad (Kg)	Tiempo	T °C	°Be	pH
Lavado 1	Agua	250	5000	30 min	20°C		
Escurir			reposo	2 h			
Lavado 2	Agua	200	4000	30 min	28°C		
Escurir			4000				
Lavado 3	Agua	200	4000	30 min	28°C		
Escurir							
Remojo	Agua	200	4000		28°C		
	Bacterioida	0.15	3.00 ✓				
	Quimanten	0.20	4.00 ✓				
	Quimantel 800	0.10	2.00 ✓				
	Sosa Cáustica	0.16	3.20 ✓				
			rueda	5 h			
			PARAR				
Pelambre	Agua	70	1400.00		28 °C		
	Quimantel 500	0.5	10.00 ✓				
	Sulfuro sodio	0.2	4.00 ✓				
	Humectante	0.1	2.00 ✓	30 min			
	Cal	1.5	30.00 ✓	60 min			
	Sulfuro sodio	0.8	16.00 ✓	60 min			
	Sulfuro sodio	0.8	16.00 ✓	60 min			
	Cal	1.5	30.00 ✓				
	Quimantel 200	0.2	4.00 ✓	60 min			
	Agua hasta cubrir	100	2000.00	30 min	28 °C		
	+ Automático noche			10 min/h			12.5-13

servicio