

GESTION AMBIENTAL DE EFLUENTES DE CURTIEMBRE

Área temática: Calidad Ambiental

Vives, Ana M., Vives, Héctor F. *, Zulaica, Laura¹.

OI-MAYCOT. UTN-Facultad Regional Avellaneda.
Av. Mitre 750, Avellaneda, Provincia de Buenos Aires, CP: 1870. vivesanamaria@yahoo.com

¹ CONICET - Instituto del Hábitat y del Ambiente, FAUD-Universidad Nacional de Mar del Plata.
Funes 3350, Mar del Plata, Provincia de Buenos Aires, CP: 7600.

RESUMEN

Entendemos “Gestión Ambiental” como el conjunto de acciones encaminadas a lograr la máxima racionalidad en el proceso de decisión relativo a la conservación, defensa, protección y mejora del ambiente. Esas metas se relacionan al concepto de sostenibilidad.

Una Gestión Ambiental Sostenible, debería incluir:

- Ordenamiento ambiental.
- Desarrollo institucional y normativa ambiental.
- Control y fiscalización de la calidad ambiental.
- Educación ambiental.

Para materializar esta Gestión Ambiental Sostenible existe un conjunto de instrumentos:

- Preventivos.
- Correctivos.
- De cumplimiento.
- Económicos.
- De educación e información.
- De generación de información.

El presente trabajo, apunta a generar información de base para generar estrategias de remediación de los efluentes generados en el proceso de curtiembre de cueros vacunos utilizando Cromo.

Para ello, se realizó investigación sobre líquidos residuales de curtido en una empresa testigo intimada a realizar el plan de reconversión industrial por ACUMAR.

La actual metodología de tratamiento da buenos resultados, sin embargo, presenta un costo elevado, que atenta contra la sustentabilidad. El tratamiento consiste en la separación de materiales gruesos mediante tamizado, igualación de los efluentes de recurtido, teñido y engrase (RTE), agregado polielectrolitos, agitación y bombeo a tanque sedimentador, separación de barros y envío del efluente a aireación, sedimentación secundaria, desinfección, medición y descarga a conducto pluvial; y los barros a tratamiento de residuos especiales.

La Nueva Gestión Propuesta para RTE: recuperación y reciclado del cromo del recurtido y separadamente la electrocoagulación de los residuales de teñido y engrase.

Los ensayos de laboratorio arrojan los siguientes resultados:

1. Recuperación y reutilización de 5% de Cromo, efluente resultante concentración menor a 1 mg/L de Cromo.
2. Electrocoagulación: la separación de colorante en natas y sedimento alcanza una eficiencia superior al 96%.

Palabras clave: efluente, curtiembre, cromo, electrocoagulación, remediación.

ABSTRACT

We can understand “Environmental management” like a combination of actions with the objective to obtain a maximum rationality in the conservation, defense, protection and environmental improvement process. These goals can be related to the sustainable concept.

A sustainable environmental management must include:

- Land Management.
- Institutional development and environmental regulation.
- Environmental quality control and audit.
- Environmental education

To bring to life this sustainable environmental management there is an instruments group:

- Precautionaries.
- Correctives.
- Complies with.
- Economics.
- Environmental education and information.
- Information generation instruments.

The present research work was carried out, with the purpose to give base information to develop remediation strategies to wastewater produced in the cow leather tannery process that uses chromium.

To these, it was investigated a tannery wastewater provided to an enterprise that be taken like baton to make an Industrial Reconvert Plan to ACUMAR (Matanza Riachuelo catchment area authority).

The current treatment methodology gives suitable results, nevertheless, it has an elevated cost, that cost goes against the sustainability. This treatment consist in the separation of thickness materials by screening, equalization to the re-tannery, coloring and fatliquoring wastewater, the addition of a polyelectrolite with stirring and pump to a sedimentation tank, separation of sludges. Then, the wastewater is sent to aeration, secondary sedimentation, disinfection, measurement and it is discharge to a drain system. The sludge is sent to a danger waste treatment.

This new management proposal include: recovery and recycling of chromium from the re-tannery, and separately, the treatment with electrocoagulation of the dyeing and fatliquoring wastewater.

The laboratory tests showed the follow results:

1. It is possible the recovering and recycling of 5% of the Chromium. The concentration of the wastewater resultant is less than 1 mg/L of chromium.

Electrocoagulation: the separation of colorants in cream and sediment reach an efficacy superior to the 95%.

Key words: wastewater, tannery, chromium, electrocoagulation, remediation.

1. INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista teórico, la contaminación industrial constituye un problema ambiental que expresa desajustes en la relación naturaleza/sociedad. En la práctica, esta problemática conforma una amenaza significativa para la salud pública y el medio ambiente, siendo motivo de una creciente preocupación social en todo el mundo.

Este hecho se ve plasmado en nuevas y progresivas restricciones en la legislación vigente y en el desarrollo de nuevos marcos normativos, en la preocupación de las empresas por el vuelco y manejo de efluentes, en la búsqueda de nuevas metodologías y procesos más limpios, efectivos, con menor consumo de energía y de agua, y procurando la reutilización de esta última cuando sea posible (Resolución 336/2003 MAAPBA [1]). Se promueve además, la recuperación de otros componentes vinculados a los procesos que requieren de métodos más específicos, pero que representan un importante ahorro económico y de incalculable valor desde el punto de vista ambiental.

Los residuos líquidos de los mencionados procesos, realizados con los controles adecuados, en su mayoría pueden ser tratados por plantas de purificación biológica. Sin embargo, en algunos casos, como por ejemplo en el de la industria textil, esto resulta muy dificultoso debido entre otras cosas a que estos efluentes por lo general contienen compuestos orgánicos como fenoles, colorantes, tensioactivos, etc., muchos de los cuales presentan alta toxicidad, lo cual inhibe su tratamiento directo en plantas biológicas. Para el caso de curtiembres, que emplean grandes cantidades de agua en todos sus procesos, también es posible el desarrollo de un tratamiento de los efluentes.

La depuración de los efluentes líquidos es una parte fundamental de la gestión ambiental en cualquier industria. Entre los métodos que pueden utilizarse para la resolución de este inconveniente cabe destacar la coagulación química seguida de sedimentación y absorción, la ozonización y procesos de oxidación [2]. No obstante, dichos procesos tienen altos costos, y esta limitación ha ido dando lugar a la aparición de nuevos métodos más eficientes.

La Electrocoagulación (EC) es una técnica alternativa de depuración de aguas residuales, estrechamente relacionada a la coagulación química que consiste en la desestabilización de contaminantes del agua e involucra la alimentación de corriente eléctrica de bajo voltaje sobre un ánodo de sacrificio (de Aluminio o Hierro) ubicado dentro de un tanque de proceso [3, 4, 5, 6, 7]. El equipo opera en continuo mediante un reactor de un diseño especial donde se hallan las placas o electrodos metálicos para producir la electrocoagulación. Debido al paso de la corriente se forman iones de aluminio, los cuales actúan como un coagulante. Simultáneamente, la materia orgánica puede ser electro oxidada directamente sobre la superficie anódica. Se producen además burbujas de gas que colaboran luego en la flotación de los flóculos con los contaminantes, y el barro generado es separado posteriormente por filtración, sedimentación y secado.

Un fenómeno beneficioso a destacar de este proceso, es que la oxidación química permite oxidar los metales y contaminantes a especies no tóxicas y degradar la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) de manera sustancial.

En cuanto a las ventajas de la electrocoagulación sobre la coagulación química se destaca que la cantidad de químicos necesarios es mínima y por lo tanto, el costo para el tratamiento resulta menor respecto del proceso químico [8]. Además, la salinidad del agua no es incrementada.

La Electrocoagulación ha sido utilizada con éxito para el tratamiento de diversos residuos líquidos industriales como por ejemplo los de la industria alimenticia, también en suspensiones acuosas conteniendo kaolinita, bentonita, partículas ultrafinas, etc. [9].

En el marco mencionado, el presente trabajo propone generar información de base para diseñar estrategias de remediación de los efluentes generados en el proceso de curtiembre de cueros vacunos utilizando Cromo. Para ello, se realizó una revisión bibliográfica sobre los procesos en la industria de la curtiembre y luego se analizaron los líquidos residuales de curtido en una empresa testigo intimada a realizar el plan de reconversión industrial por la Autoridad de Cuenca Río Matanza-Riachuelo (ACUMAR).

Los efectos nocivos del cromo representan una fuerte y gran amenaza al hombre y al ambiente, es por ello que la investigación se centra en este metal pesado. La industria del cuero utiliza sales de cromo en todos sus procesos. En consecuencia, se generan efluentes líquidos con contenidos elevados de ese metal. La dificultad que presenta el uso de sales de cromo en el curtido es la cantidad de curtiente que no se fija y la magnitud de ese residual depende de la eficiencia del proceso, y en particular del material utilizado, el tiempo de operación, la temperatura y el pH del baño de curtido. Las sales de cromo generan un curtido más uniforme y rápido, y es por ello que su uso se debe a la calidad del cuero generado.

El objetivo perseguido en este trabajo, integra el proyecto de investigación llevado a cabo en Laboratorio OI-MAYCOT-UTN-Facultad Regional Avellaneda, bajo la dirección de Héctor Federico Vives, homologado al programa de incentivos por la Universidad Tecnológica Nacional bajo el código 25-A018.

Es importante mencionar que el proyecto citado pretende: 1) Dar respuesta al interés manifestado por Unión Industrial de Avellaneda y empresas afines [10] respecto a la remediación de líquidos

residuales del proceso curtido de pieles vacunas; 2) Obtener un líquido residual del proceso recurtido que se adecúe a los parámetros de vuelco a curso de agua estipulados por la legislación ambiental de la Provincia de Buenos Aires (Ley 5965 y sus reglamentaciones) u otra normativa más restrictiva, para prevenir la contaminación de los recursos naturales e intoxicación de seres humanos, como así también, colaborar tecnológicamente al cumplimiento de los preceptos establecidos en los programas de desarrollo ambiental sustentable; y 3) Desarrollar tecnología innovadora para la remediación electroquímica de los líquidos residuales descriptos y recuperación de los mismos, por un sistema, el que según la información disponible no se ha registrado publicación de su aplicación al tratamiento de estos efluentes.

La presente investigación, aporta en parte a los propósitos mencionados con el análisis bibliográfico y el estudio de un caso testigo.

2. METODOLOGÍA

En primer lugar, se realizó una recopilación y análisis de antecedentes referidos a los procesos implicados en la industria de la curtiembre y posteriormente se diseñó una metodología experimental, una metodología específica para la remediación y otra de toma de muestras para el caso testigo seleccionado.

2.1. Metodología experimental

Se seleccionó una empresa testigo para tomar muestras y realizar el trabajo experimental. Luego, se contactó a responsables de la curtiembre ubicada en la localidad de Valentín Alsina, partido de Lanús, para programar el trabajo con la presencia del director del proyecto, de un becario y del director de la curtiembre, a fin de realizar una visita por la planta. Ello permitió programar las siguientes visitas con el resto de los responsables del proyecto y becarios para que cada uno se fuera interiorizando con la asignación de tareas, el estudio de cada uno de los procesos y la planificación de las tomas de muestras para analizar.

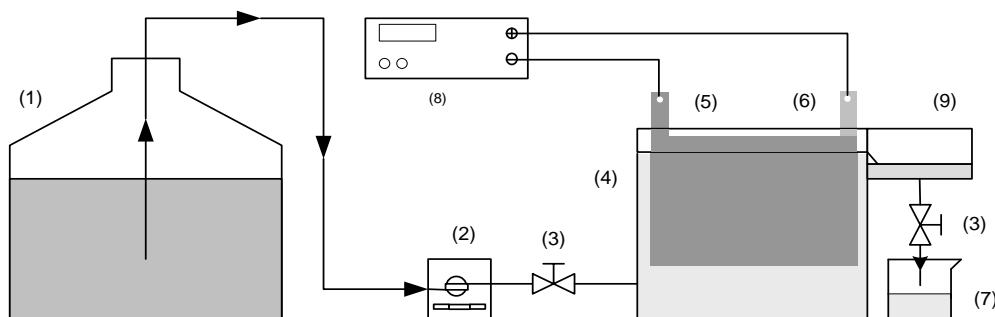
Una vez obtenida la autorización para utilizar dicho establecimiento como unidad testigo, se inició la recolección de datos sobre el proceso y la generación de líquidos residuales. Luego se prosiguió con la medición de caudales y la toma de muestras de los líquidos residuales para llegar a su caracterización, dato imprescindible para el diseño de la parte experimental del trabajo.

Durante las primeras pruebas experimentales se trabajó con la mezcla de los líquidos residuales de recurtido, teñido y engrase. Posteriormente, y para salvar la complejidad y dificultad que presenta el tratamiento de distintas aguas residuales mezcladas, como así también, la contaminación del cromo a separar/recuperar, se procedió a dividir la tarea experimental dos partes y utilizando dos alternativas tecnológicas distintas para el tratamiento: 1) Precipitación química de los residuales de "recurtido"; y 2) Electrocoagulación (EC) de los residuos líquidos de teñido y engrase. La etapa química se realiza separada del tratamiento electroquímico. La EC [11, 12] involucra la alimentación de corriente eléctrica a un ánodo de sacrificio (aluminio [Al] o hierro [Fe]), ubicado dentro de un recipiente de proceso y un cátodo resistente a la corrosión. Debido al paso de corriente se generan iones Al o Fe, que actúan como coagulantes, y simultáneamente la materia orgánica puede ser electro-oxidada por el oxígeno naciente en superficie anódica. También se producen finísimas burbujas de gas, que colaboran en la flotación de los flóculos recientemente formados. El barro generado es subsecuentemente separado por sedimentación-filtración.

2.2. Metodología para la remediación

A partir de los resultados de los análisis aguas residuales efectuados, se procedió primero a clasificar y hacer análisis estadístico de los mismos, para luego con esos resultados diseñar la tarea experimental y componer un efluente sintético que permita realizar la primera etapa de ensayos de tratabilidad de líquidos residuales de recurtido. A continuación, se realizaron ensayos mediante la fijación de varios parámetros y variando de a uno el resto de ellos para registrar de este modo, el comportamiento del sistema, la eficiencia de remediación y así verificar los datos de las distintas combinaciones de los parámetros: caudal, densidad de corriente, concentración de colorantes, conductividad, tipo de paquete electrodico. De esta manera es posible determinar luego la combinación óptima.

Los experimentos de la primera etapa -etapa química de preparación efluente sintético- se llevaron a cabo en un reactor de vidrio a escala laboratorio (230 cc) con agitación mecánica provista por un agitador de marca PRECITEC AE-15-N (0-800 rpm.), calefaccionado a través de la manta calefactora del agitador magnético marca ZELTEC MS-5. En la Figura 1, se muestra el esquema del reactor químico diseñado especialmente para estos experimentos.



Esquema del sistema experimental. (1) Depósito de la solución a estudiar; (2) Bomba dosificadora; (3) Válvula; (4) Electrocoagulador; (5) Cátodo; (6) Ánodo; (7) Solución tratada; (8) Fuente; y (9) Separación Sólido/Líquido.

Figura 1. Esquema del reactor químico utilizado. Fuente: Laboratorio de Electroquímica Aplicada LEA- FCs, Universidad de Alicante.

Los balances de materia se llevaron a cabo mediante balanza electrónica digital DENVER XP-3000. Los experimentos electroquímicos también se realizaron en dos etapas con un mismo reactor prototipo denominado Reactor Electrocoagulación "1" (REC1). La primera etapa se realizó con un cátodo de acero inoxidable y un ánodo de Aluminio, con el objetivo de separar cromo y el colorante del electrolito hasta dejar concentraciones inferiores a 1 ppm. En la segunda etapa se utilizó el reactor REC1 con un cátodo de acero inoxidable con ánodo de hierro. Ambos reactores diseñados y construidos por el grupo Medio Ambiente y Condiciones de Trabajo (MAYCOT-UTN-FRA) en colaboración con el Instituto de Electroquímica, Departamento Química-Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, España. A continuación se mencionan las características:

- Ánodo de aluminio: 130 mm x 90 mm x 2 mm → área 234 cm²
- Distancia interelectródica: 7.5 mm
- Cátodos de acero inoxidable: 130 mm x 90 mm x 2 mm
- Volumen del reactor: 230 cm³

Previo a cada experimento, el electrodo de aluminio se limpió con acetona para eliminar impurezas orgánicas. Luego, fue sumergido en una solución mezcla de 100 ml de HCl 35% y 200 cm³ de Hexametilene Tetramine (2,8%) para remover la capa de óxidos de la superficie. Por último fue lavado (enjuagado) con agua para remover sólidos e impurezas. El efluente sintético fue bombeado sin recirculación y se descartaron los primeros 250 cm³ de efluente para lograr estado de régimen.

La eficiencia de los experimentos de electrocoagulación se midió a través de la extinción del color del líquido residual mediante toma de muestra del líquido crudo o inicial y toma de muestra del líquido tratado o final, el análisis de la determinación de color en aguas utilizando la técnica de medición con estándares de platino-cobalto (Pt/Co) Hazen, basadas en la escala Hazen de color que fuera introducida por el químico Allen Hazen en 1892 [13], realizados con patrones certificados Pt/Co en Laboratorio Ingeniería Química UTN-FRA.

Los constituyentes utilizados en la preparación de los reactivos para el tratamiento del suelo contaminado y de las diferentes soluciones fueron los siguientes: ácido clorhídrico 33% pureza (Panreac PRS); ácido nítrico 70% de pureza (Anedra ACS), Hidróxido de sodio 99% de pureza (Merck).

Para los análisis de Cromo se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca: Pelkin Elmer, Modelo AA-200 perteneciente a Laboratorio Ingeniería Química UTN-FRA, con sus curvas de calibración actualizadas. El método de análisis utilizado es el indicado por la literatura analítica de metales pesados y por US-EPA (1995) [14] en el método analítico para determinación de metales Standard Methods 7420-86. Con los patrones y calibraciones actualizadas, toda vez, que este laboratorio cumple con las normas y certificaciones de calidad de Organismo Desarrollo sustentable PBA.

2.3 Método de toma de muestras utilizado

En la determinación de la calidad y cantidad de las muestras a tomar de modo tal que fueran representativas de las características del efluente del proceso "recurtido, teñido y engrase", se tuvieron en cuenta los siguientes aspectos [15]:

- Definición de un marco conceptual que permita formular una apropiada estrategia de muestreo de efluentes y esbozar un modelo de la calidad y volumen del efluente.
- Determinación de las distintas etapas del trabajo que incluye en general tres fases: la primera, evaluación en gabinete de los posibles contenidos, estudio y clasificación de los

mismos; la segunda, es otra fase de gabinete, donde se profundiza la investigación exploratoria del proceso; y por último se realizan investigaciones intrusivas (toma de muestras).

- Determinación del número de muestras: se siguieron pautas recomendadas por el método de muestreo USEPA, que propone un muestreo al azar y brinda ciertos límites para que la cantidad de muestras sea representativa y económicamente
- Definición de la distribución espacio/tiempo de las muestras, que implicó la elaboración de un algoritmo de submuestreo que dividiera al proceso en un número de etapas representativas de la operación y dentro de ella se practicó un muestreo al azar en los cuales se tomaron aproximadamente 5 muestras en cada uno. Algunas de ellas fueron dirigidas a vuelcos de efluente donde los antecedentes históricos indican una aceptable representatividad de los efluentes de la etapa del proceso.

Sobre las muestras de líquidos residuales de recurtido, tomadas en la curtiembre Testigo, se realizaron los análisis en laboratorios especializados y acreditados según las técnicas Standards Methods actualizadas para cada uno de los parámetros. Los principales análisis efectuados fueron los siguientes:

- Demanda Bioquímica de Oxígeno 5 días (DBO5)
- Demanda Química de Oxígeno (DQO)
- Potencial Hidrogeniones (pH)
- Sólidos Totales Disueltos (STD)
- Fenoles
- Sustancias Solubles Éter Etílico (SSEE)
- Sólidos suspendidos
- Cromo
- Color
- Turbidez

3. RESULTADOS

3.1 Procesos en la industria de la curtiembre

Se denomina curtiembre al proceso de someter las pieles de animales, especialmente vacunos y caprinos, a una serie de tratamientos con diversas sustancias llamadas curtientes y otras diversas operaciones, destinadas a producir modificaciones químicas y físicas en las pieles, con el fin de convertirlas en material duradero, casi imputrescible, apenas permeable al agua y a la vez suave, elástico y flexible. El producto final es el cuero o la piel curtida y el proceso de curtiembre de las pieles abarca tres etapas o fases de producción, que se denominan ribera, curtido y acabado. Dichas fases de producción, se describen a continuación utilizando bibliografía de referencia [16].

3.1.1 Fase de ribera

Es el conjunto de operaciones mecánicas y tratamientos químicos que tienen por objeto limpiar las pieles de los componentes que no son adecuados para el curtido, aislar la dermis, quitar todas las materias extrañas y dejarlas dispuestas para absorber los materiales curtientes. Este proceso (Figura 2) se realiza en baños, es decir en fulones (tambores rotatorios) o en piletas agitadas. Inicia con la recepción de las pieles provenientes de los centros de sacrificio o mataderos, y la mayor parte de ella se recibe húmeda conservada en salmuera. Se efectúa un proceso de selección de acuerdo a la calidad de las mismas y continúa con el desorillo, que consiste en retirar las apéndices (orejas, cola y extremidades) con el uso de un cuchillo.

El remojo tiene por objeto retirar de las pieles la sal, sangre, estiércol e impurezas adheridas, utilizando para ello agua y agentes humectantes. La piel que se recibe mal conservada o seca se remoja con agua que contiene bactericidas y tensoactivos para reducir la velocidad de descomposición bacteriana. En la solución salina se disuelven parcialmente proteínas.

El apelmbrado y depilado consiste en sumergir las pieles en una solución alcalina de sulfuro de sodio, cal y agua para blanquearla con el propósito de remover el pelo de la piel, las grasas naturales, y dilatar las fibras para el posterior curtido. Químicamente se aumenta la separación entre las fibras de colágeno de la piel, lo cual destruye proteínas no estructurales así como nervios y vasos sanguíneos.

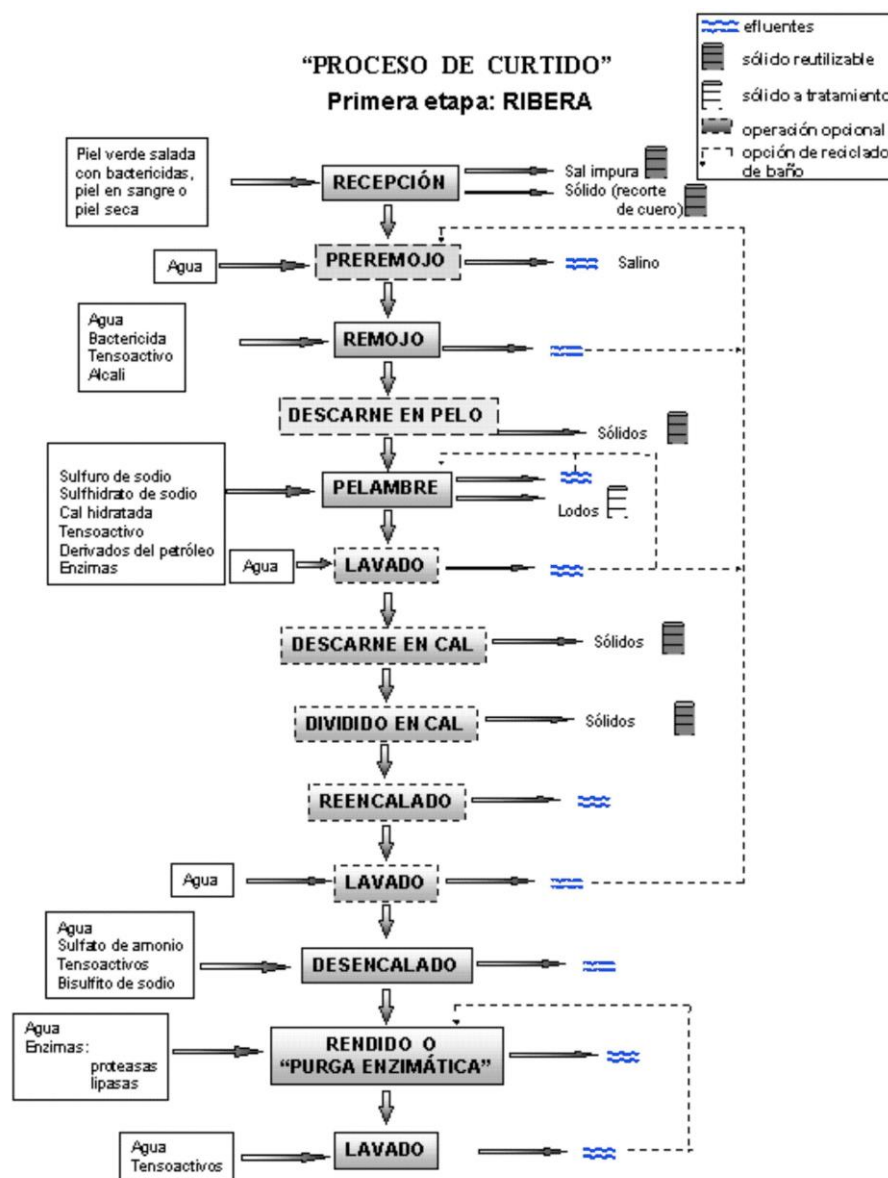
El descarnado es una operación mecánica o manual, mediante el cual se retira de la piel la endodermis, formada por tejido proteico y grasa para mejorar la penetración de los curtientes.

El dividido consiste en la separación mecánica de la capa "flor" (capa superior) y la carnaza (capa inferior).

El desenclado consiste en remover el sulfuro de sodio y la cal de la piel, con el fin de eliminar la alcalinidad de la misma, y modificar las proteínas de las fibras de la piel para convertirla en suave y

flexible, lo que facilita la penetración de los curtientes. Se utilizan ácidos orgánicos e inorgánicos, sales de amonio y bisulfito de sodio.

El rendido o "Purga enzimática" es el proceso mediante el cual a través de sistemas enzimáticos derivados del páncreas, colonias de bacterias u hongos, se promueve el aflojamiento de fibras de colágeno, deshinchamiento de las pieles, aflojamiento del pelo y una considerable disociación y degradación de grasas naturales por la presencia de lipasas. Cuanto más suelto, caído y suave deba ser el cuero, más intenso será el rendido.



NOTA: Debido a las diferencias en los procesos puede haber cambios en las materias primas y en las entradas y salidas de agua.

Figura 2. Proceso de Curtido: fase de ribera. Fuente: Instituto Nacional de Ecología (1999)¹.

3.1.2 Fase de curtido

El objetivo de esta etapa (Figura 3) es estabilizar la composición orgánica de la piel, evitando procesos de descomposición y putrefacción. Antes de adicionar curtientes se realiza el piquelado, que consiste en tratar las pieles con ácidos y sales, para dar a la piel el PH adecuado (varía entre 1.8 y 3.5 dependiendo del tipo de cuero que se fábrica) y recibir el curtido mineral a base de cromo. En el curtido se adiciona a la solución ácida (pickle), sulfato básico de cromo. Esta sal se hidroliza manteniendo cromo trivalente en solución para que penetre en la piel y reaccione con los componentes orgánicos, formando complejos bioinorgánicos de cromo trivalente con las proteínas, que son los que imparten la estabilidad.

¹ Manual de procedimientos para el manejo adecuado de los residuos de la curtiduría. Disponible en: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/122/cap1.html>

Luego de la fijación o basificado, que consiste en la adición de sales alcalinas que aumentan el pH de la solución y facilitan la reacción del cromo trivalente con los ligantes orgánicos, se obtiene el cuero conocido como “wet blue”.

Finalmente esta etapa concluye lavando el cuero para quitar las sales, luego se escurre mediante una operación mecánica (exprimido), se “divide en azul” donde se separa la flor de la carnaza, terminando con un raspado o rebajado para igualar el espesor del cuero.

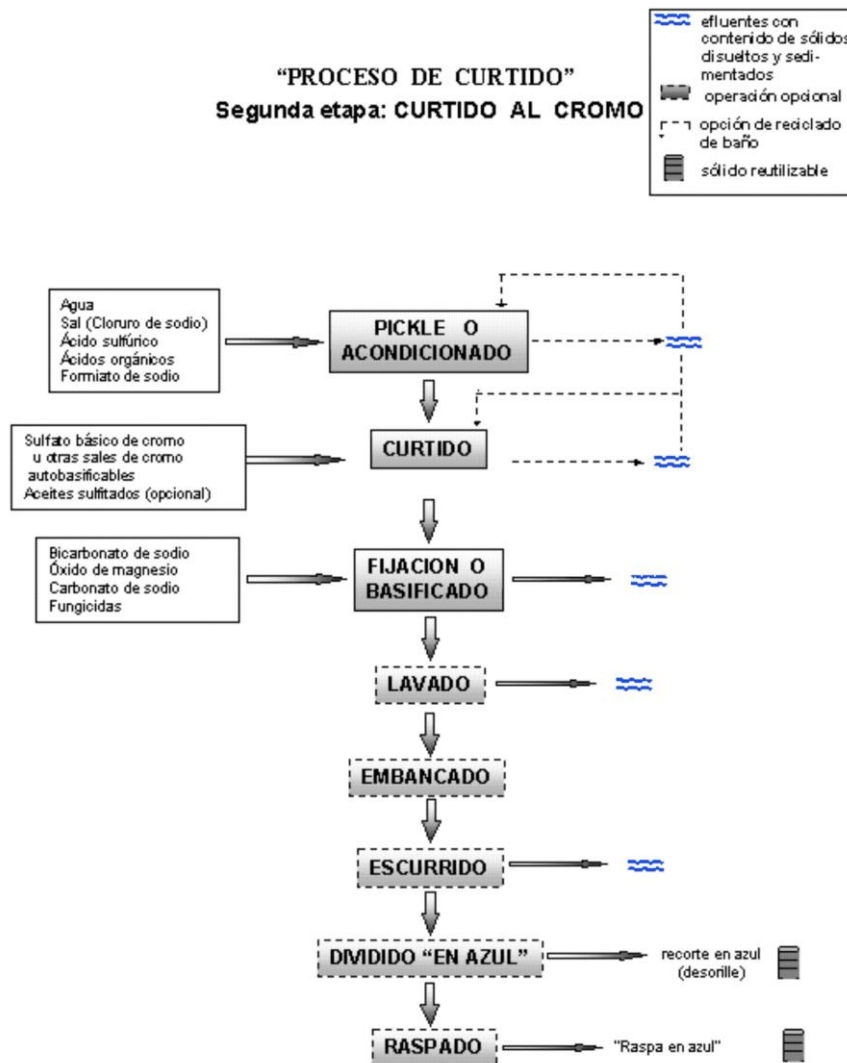


Figura 3. Proceso de Curtido: fase de curtido al cromo. Fuente: Instituto Nacional de Ecología (1999).

3.1.3 Fase de acabado

Involucra operaciones que permiten que la piel pueda ser curtida mediante la utilización de productos químicos, y transformada finalmente en cuero. Esta fase (Figura 4) comprende varios subprocesos que son: desengrase y lavado, para eliminar impurezas de sustancias hidrofóbicas y/o hidrofílicas; recurtido catiónico, que es donde se acidifica y se adiciona la sal de cromo para impartir elasticidad y suavidad, y para prepararlo para posteriores operaciones; neutralizado, que aumenta el pH para eliminar la acidez del cuero; recurtido vegetal o sintético, donde se adicionan taninos o curtientes sintéticos como acrílicos; teñido, para impartir color superficial o total al cuero; engrasado, donde se lubrican las fibras con aceites; y por último el escurrido y desvenado, que se realiza mediante rodillos, eliminando arrugas de la piel por el lado de la flor.

El terminado consiste en aplicar al cuero tratamientos de superficie para darle mayor resistencia al medio ambiente, mejorar el brillo y la textura, e impartir las características específicas que el mercado impone a cada tipo de producto, como laqueado, grabado, etc.

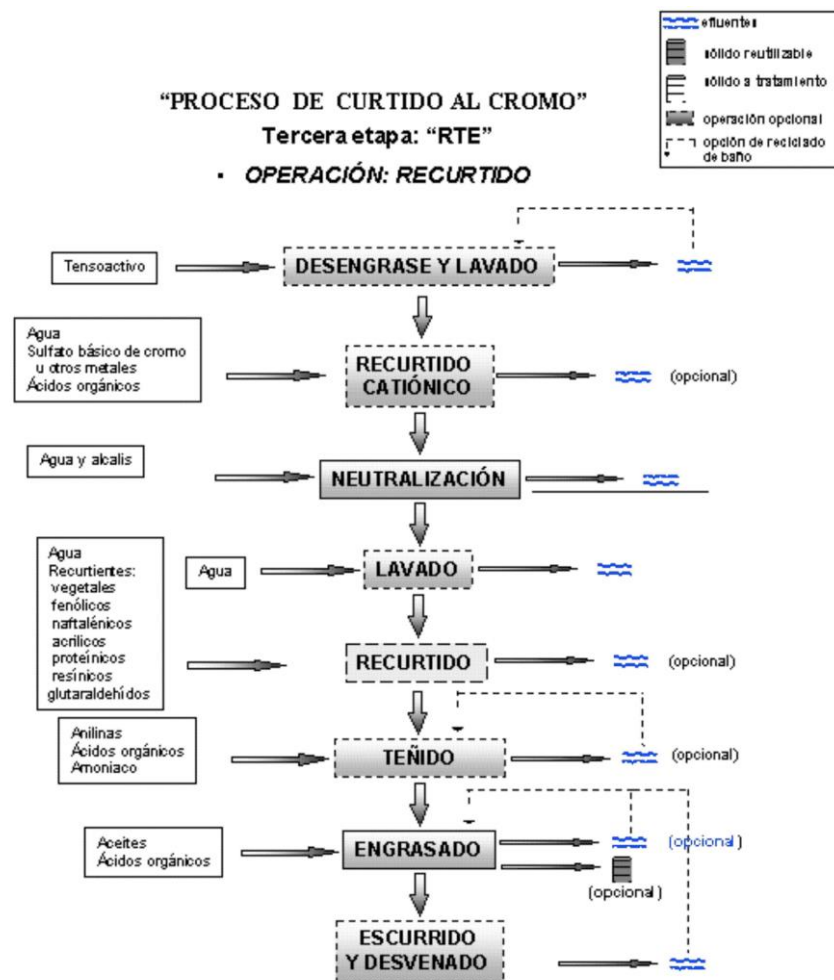


Figura 4. *Proceso de Curtido: fase de acabado.* Fuente: *Instituto Nacional de Ecología (1999).*

3.2 Análisis del caso testigo

La hipótesis experimental propuesta de remediación por electrocoagulación de líquidos residuales de recurtido, tintado y engrase de pieles bovinas fue reformulado como se verá más adelante.

De todos los procesos realizados en las curtiembres, el trabajo se centra en la remediación de los efluentes con cromo generados en el recurtido, toda vez que, en el proceso anterior denominado “curtido” el cromo es tratado aparte, mediante sedimentación con álcalis, y luego utilizado en posterior curtición.

Generalmente las aguas residuales de curtiembre se tratan en plantas de purificación biológica, a pesar de que la mayoría de los efluentes de curtición aportan elevados valores de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y por otra parte compuestos muy tóxicos (colorantes, fenoles, cromo, tensio-activos, etc.) que envenenan e inhiben a los microorganismos gestores del tratamiento biológico. Sin embargo, estos procesos tienen costos operativos muy importantes y otras dificultades, lo cual induce al desarrollo de nuevos y más precisos métodos para la remediación de efluentes.

En el análisis químico de los líquidos residuales de curtiembre se determinan restos de colorantes, sulfuros, cromo, tensioactivos, fenoles, materia orgánica, etc. [17] que tienen similitud con efluentes líquidos de la industria textil, de los cuales se tiene antecedentes del trabajo realizado por la Universidad de Alicante [9].

Durante el trabajo de campo, relevamiento, toma de muestras y análisis del proceso de curtido se observó que existe un amplio rango de variación en la formulación de los procedimientos de curtido, recurtido, teñido y engrase. Estas diferencias indujeron a ajustar las hipótesis sobre el tamaño de la muestra, como también acotar el campo de muestreo. Por ese motivo, el trabajo realizado se circunscribió al vuelco de la etapa de recurtido, donde se produce emisión de cromo sin separación previa y su influencia negativa en la actuación de los microorganismos en posteriores etapas de tratamiento biológico. En tanto que los residuales de “Teñido y Engrase”, se experimentaron por electrocoagulación, midiendo la extinción del color entre el líquido residual sin tratar o inicial y el del líquido tratado o final, por la técnica de medición con estándares de platino-cobalto (Pt/Co) Hazen basadas en la escala AHPA o de Hazen de color para aguas de consumo humano, aguas negras o efluentes cloacales, así como líquidos residuales de origen industrial.

Con este proyecto se introdujo una innovación en las técnicas de gestión y remediación de líquidos residuales de curtiembres. Se tomó un número de muestras por medio de un muestreo simple al azar, de modo tal que, la comprobación o refutación de las hipótesis esté dada por el procedimiento de muestreo y los análisis químicos realizados. Se adoptó un tamaño de muestra tal que asegurara un nivel de confianza superior al 90%.

Los resultados de la remediación de las muestras de "recurtido" en su etapa química o de neutralización, permiten inferir un nivel de incertidumbre menor del 4% ($m < 0,04$), toda vez que, el método arrojó eficiencia bruta media del 97,83% en la reducción de cromo en las muestras de líquido residual.

La Tabla 1 muestra en forma detallada los valores hallados y resultados del cálculo sobre los tenores de cromo antes y después del tratamiento, así como la eficiencia bruta media.

Tabla 1. Cromo total inicial y final y eficiencia bruta de remoción.

Muestra	Cromo total inicial	Cromo total final	Eficiencia Bruta de Remoción
	mg/Kg	mg/Kg	%
Q01	115,5	0,1	99,20
Q02	25,47	0,47	98,15
Q03	70,0	3,51	94,99
Q04	572,0	5,85	98,97
Q05	264	5,68	97,85
Valor medio	209,39	3.12	97,83

Los resultados de la extinción de color mediante electrocoagulación de los líquidos residuales de "teñido y engrase", realizada sobre las muestras del efluente de la curtiembre testigo en las condiciones experimentales antes descritas, se muestran en la Tabla 2. Allí se exponen los resultados de los análisis de las muestras antes y luego de experimentos de extinción de color de residual "teñido y engrase" con el reactor de electrocoagulación (REC1) a escala de laboratorio.

Tabla 2. Color inicial y final y eficiencia bruta de extinción.

Muestra	Color Pt/Co inicial	Color Pt/Co final	Eficiencia Bruta de Extinción
	UPC.	UPC.	%
M01	1840,0	74,0	95,98
M02	387,0	8,0	97,93
M03	890,0	28,0	96,85
M04	782,0	29,0	96,30
M05	986,0	42,0	95,74
Valor medio	977,0	36,2	96,56

4. CONCLUSIONES

El procedimiento metodológico aplicado y el análisis de los resultados obtenidos permiten confirmar en el caso analizado la siguiente hipótesis: es factible eliminar colorantes en líquidos residuales de teñido de pieles bovinas mediante electrocoagulación (curtido al cromo).

Sin embargo, los primeros experimentos mostraron que no es conveniente recuperar/eliminar el sulfato básico de cromo del residual en la operación de recurtido, teñido y engrase mediante electrocoagulación, toda vez que el mismo queda contaminado con restos de colorantes y aceites. Se considera pertinente dividir el tratamiento en dos. Por una parte, los residuales del "recurtido" utilizando la muy probada técnica de precipitación química de ajuste de potencial de hidrogeniones (pH) con hidróxido de sodio 30%. En este caso, la técnica arrojó una eficiencia media del 97,83%. Por otra parte, para completar el tratamiento, los residuales de "teñido y engrase" se ensayaron primero con electrodos Cromo Níquel/ hierro SAE por electrocoagulación, y luego reemplazando el hierro por un ánodo de aluminio que arrojó líquidos finales más claros y con mayor eficiencia de extinción (eficiencia 96,56%).

La observación de los resultados analíticos muestra que en los líquidos tratados se encuentra una alta concentración de sólidos disueltos totales (media 13937 mg/L). En relación con ello, se estima que para la futura gestión ambiental integral de los mismos, se debe apelar a otras técnicas de tratamiento, para lo cual se abre otra línea de la investigación. En ese sentido, se prevé desarrollar otro proyecto de investigación, cuya hipótesis a priori sería el tratamiento de estos últimos residuales mediante métodos electroquímicos tales como la electrodiálisis que permitiría extraer

dichos sólidos disueltos a partir del uso de energías alternativas tales como células fotovoltaicas utilizadas directamente sin baterías de almacenamiento intermedio.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Resolución 336. (2003) (MAAPBA) Ministerio de Asuntos Agrarios Provincia de Buenos Aires, modifica valores límite de vuelco a cuerpos de agua (Modificación de la Resolución 389/1998 sobre normas de calidad de agua).
- [2] IUE 4-(2005). *Recomendaciones para la utilización de residuos que contiene cromo procedentes de la industria del curtido*. International Union of Environmental, organismo de la IULTCS. International Union of Leather Technologists and Chemist Societies.
- [3] Can, O.T., M. Bayramoglu, M. Kobya (2003) "Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation using Aluminium Electrodes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3391/96.
- [4] Canízares, P., F. Martínez, M. Carmona, J. Lobato, and M.A. Rodrigo (2005) "Continuous Electrocoagulation of Synthetic colloid-polluted wastes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(2005) 8171-8177.
- [5] Canízares, P., F. Martínez, J. Lobato, M. A. Rodrigo (2006) "Electrochemically Assisted Coagulation of Wastes Polluted with Eriochrome Black T". *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(2006)3474/80.
- [6] Mollah, M.Y.A., R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke (2001) "Electrocoagulation (EC) Science and Applications". *J. Hazard. Mater.* 84, 29-41.
- [7] Mollah, M.Y.A., P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke (2004) "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation". *J. Hazard. Mater.* 114(2004) 199-210.
- [8] Valero, D., J.M. Ortiz, V. García, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz (2011) "Tratamiento por electrocoagulación de aguas residuales procedentes de la industria de la almendra". XXXII R. Grupo Electroquímica (RSEQ), Murcia, Septiembre 6-9 de 2011.
- [9] Valero, D., J. M. Ortiz, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz (2008) "Electrocoagulation of a Synthetic Textile Effluent powered by photovoltaic energy without batteries: Direct connection behaviour". *Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 92, Issue 3.* 291-297.
- [10] CICA. 2010. *Estadística publicada a través de URUMAR*. Cámara de la Industria del Cuero de Argentina.
- [11] Kobya, M., E. Dermibas, O.T. Can, M. Bayromoglu (2006) "Treatment of Levafix Orange Textile Dye Solution by Electrocoagulation". *Journal of Hazard Materials*, 132, 183.
- [12] Yang, C.L., J. Mc Garrahan (2005) "Electrochemical Coagulation for Textile Effluent Decolorization". *Journal of Hazard Materials*, 127, 40.
- [13] Hazen A. (1892) *Am. Chem. J.* 14, 300-310.
- [14] Vives H. F., Silva, A.; Petelin, K.; Vives, A. M. (2009) "Remediación de Suelos Contaminados con Plomo Primera parte". ASAGAIA, N° 23- 1-5, Buenos Aires.
- [15] Vives, H. F.; Petelin, K.; Dreisch, P.; Vives, A.M.; Exposito, E.; and Montiel (2002) "Electrochemical Removal And Reuse Of Lead From Effluents Of Exhausted Battery Recovery Proceses". *Journal of The Argentine Chemical Society, Argentina*, 90, 55-60.
- [16] Bautista-Parente (2010) *Instalación de Planta de Tratamiento Efluentes del Proceso de Curtiembre*. Trabajo final Ingeniería Industrial. F.I-UNLP Noviembre 26 de 2010.
- [17] IUE 6-(2005) *Valores típicos de contaminación de los procesos convencionales de las tanerías*. International Union of Environmental, organismo de la IULTCS. International Union of Leather Technologists and Chemist Societies.