

01177



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN INGENIERÍA**

**ALTERNATIVAS PARA EL TRATAMIENTO
FISICOQUÍMICO Y RECUPERACIÓN DE
MATERIALES DE LOS EFLUENTES DE
PELAMBRE Y CURTIDO AL CROMO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)
P R E S E N T A :
MARICELA JUÁREZ HERRERA.

DIRECTORA DE TESIS : Dra. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA

Jiutepec, Morelos

2005



m. 341423



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico o impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Maricela Juárez
Herrera

FECHA: 23 Febrero 2005

FIRMA: [Firma]

- A DIOS POR LA OPORTUNIDAD DE VIVIR Y PERMITIRME CONCLUIR ESTA ETAPA DE MI VIDA

- A MI MADRE POR TODO SU AMOR

- A MI HERMANOS POR SU APOYO Y CARIÑO

- A LA MEMORIA DE MI TITA TRINI DE MI ABUELO JOAQUIN Y DE MIS TIOS JORGE Y RUBEN

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Por quien vivo y existo, por enseñarme el grandioso poder del amor, por estar conmigo en cada momento llenándome de bendiciones y fortaleciéndome.

A MI MADRE

Por su incondicional entrega, cariño y sobre todo amor, por enseñarme a perseverar aún en las dificultades, por ser mi mejor amiga.

A MIS QUERIDOS HERMANOS

Erik y Roy por estar siempre que los necesite, por compartir juntos momentos gratos y enfrentando nuevos retos, por sus estímulos y cariños.

A MI ASESORA DE TESIS

Por su gran apoyo y contribución en la realización de este trabajo, por sus grandes e incondicionales muestras de amor, profesionalismo y entrega.

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS

A mis compañeros de trabajo que siempre me apoyaron y confiaron en mí, Carlos, Javier, Ulises, Lalo, Susy, Abel y Estelita.

A todos mis compañeros del IMTA por su valioso apoyo y por su amistad: José, Chacon, Chayo, Martita, Ruth, Margarita, Anita.

A Lety por darme muchas muestras de amor, por compartir conmigo momentos gratos.

A MIS TIAS:

Rosy y Mary por permanecer siempre a mi lado, cuidándome brindándome apoyo, confianza y amor.

TABLAS

Tabla 4.1	Proceso etapa ribera
Tabla 4.2	Proceso etapa curtido
Tabla 4.3	Proceso curtido vegetal
Tabla 4.4	Proceso recurtido al cromo
Tabla 4.5	Proceso recurtido vegetal
Tabla 4.6	Proceso etapa acabado
Tabla 4.7	Proceso etapa acabado
Tabla 4.8	Características de los efluentes de las curtidurías
Tabla 4.9	Características del efluente en una curtiduría de pieles vacuno
Tabla 4.10	Caraga de los efluentes de pelambre y curtido
Tabla 4.11	Población equivalente para valores de DQO
Tabla 4.12	Aplicaciones de la transferencia de gases en agua
Tabla 5.1	Comparación límites máximos permisibles exigidos por la NOM-001
Tabla 6.1	Factores y niveles de variación
Tabla 6.2	Matriz de condiciones de operación de la columna de desorción
Tabla 7.1	Caracterización de los efluentes del proceso de curtido
Tabla 7.2	Características físicoquímicas del agua residual del proceso de pelambre
Tabla 7.3	Características físicoquímicas del agua residual del proceso de curtido
Tabla 7.4	Condiciones de operación, cantidades de ácido utilizado y sedimento formado
Tabla 7.5	Concentraciones finales de sulfuros, demanda química de oxígeno y sólidos en desorción
Tabla 7.6	Porcentajes de remoción de sulfuros, DQO y sólidos en el tratamiento acidificación
Tabla 7.7	Análisis de varianza para remoción de sulfuros
Tabla 7.8	Análisis de varianza para remoción de DQO
Tabla 7.9	Análisis de varianza para remoción de SST
Tabla 7.10	Recuperaciones de sulfuros
Tabla 7.11	Lodos generados en el proceso de desorción
Tabla 7.12	Porcentajes de remoción para cada precipitante
Tabla 7.13	Porcentajes de remoción cromo trivalente usando hidróxido de calcio
Tabla 7.14	Porcentajes de remoción cromo trivalente usando hidróxido de sodio
Tabla 7.15	Porcentajes de remoción cromo trivalente usando carbonato de sodio
Tabla 7.16	Porcentajes de recuperación de cromo
Tabla 7.17	Porcentaje promedio de recuperación de cromo trivalente

FIGURAS

- Fig. 4.1 Etapa Ribera
- Fig. 4.2 Etapa curtido
- Fig. 4.3 Curtido Vegetal
- Fig. 4.4 Recurtido vegetal
- Fig. 4.5 Recurtido al cromo
- Fig. 4.6 Acabado
- Fig. 4.7 Generación de residuos líquidos y sólidos de una tenería
- Fig. 4.8 Efecto del pH sobre el equilibrio del sulfuro de hidrógeno
- Fig. 4.9 Esquema de los potenciales en la interfase líquido-gas en la absorción-desorción
- Fig. 4.10 Solubilidad de los hidróxidos metálicos en función del pH
- Fig. 4.11 Proceso típico de precipitación química
- Fig. 4.12 Diagrama Eh- pH para especies del cromo en solución acuosa
- Fig. 6.1 Diagrama de la columna de desorción
- Fig. 6.2 Fases del experimento en la remoción y recuperación del cromo
- Fig. 7.1 Efecto del pH y TRH en la remoción de sulfuros
- Fig. 7.2 Efecto del flujo y pH en la remoción de sulfuros
- Fig. 7.3 Efecto del TRH y flujo de aire en la remoción de sulfuros
- Fig. 7.4 Efecto del pH y TRH en la remoción de la DQO
- Fig. 7.5 Efecto del pH y el flujo de aire en la remoción de la DQO
- Fig. 7.6 Efecto del TRH y el flujo de aire en la remoción de la DQO
- Fig. 7.7 Efecto del pH y el TRH en la remoción de los SST
- Fig. 7.8 Efecto del pH y el fluo de aire en la remoción de SST
- Fig. 7.9 Efecto del TRH y el flujo de aire en la remoció de SST
- Fig. 7.10 Concentración del cromo III en la zona clarificada usando hidroxido de calcio
- Fig. 7.11 Concentración del cromo III en la zona clarificada usando hidroxido de sodio
- Fig. 7.12 Concentración del cromo III en la zona clarificada usando carbonato de sodio
- Fig. 7.13 Porcentaje de remoción de DQO, SST y SSV con hidroxido de sodio corrida 1
- Fig. 7.14 Porcentaje de remoción de DQO, SST y SSV con hidroxido de calcio corrida 2
- Fig. 7.15 Porcentaje de remoción de SST, SSV y DQO con hidroxido de calcio corrida 1
- Fig. 7.16 Porcentaje de remoción de SST, SSV y DQO con hidroxido de calcio corrida 2
- Fig. 7.17 Porcentajde de remocion de SST, SSV y DQO con carbonato de calcio corrida 1
- Fig. 7.18 Porcentajde de remocion de SST, SSV y DQO con carbonato de calcio corrida 2
- Fig. 7.19 Porcentaje de remoción de DQO, SST y SSV para los diferentes precipitantes

IMÁGENES

- Imagen 6.1 Esquema columna de desorción
- Imagen 6.2 Columna de desorción y torre de absorción
- Imagen 6.3 Difusores de vidrio poro fino
- Imagen 6.4 Ducto de alimentación
- Imagen 6.5 Alimentación de la columna desorción
- Imagen 6.6 Columna de absorción
- Imagen 6.7 Sistema desorción-absorción
- Imagen 6.8 Acidificación -aeración en la columna de desorción
- Imagen 6.9 Acidificación pH altos aeración baja
- Imagen 6.10 Acidificación pH bajos aeración alta
- Imagen 6.11 pH medio aeración media
- Imagen 6.12 Comparación agua cruda y agua tratada
- Imagen 6.13 Mezclado y sedimentación
- Imagen 6.14 Separación de fases
- Imagen 6.15 Acidificación del precipitado
- Imagen 6.16 Separación de fases
- Imagen 6.17 Recuperación del cromo trivalente

CONTENIDO

	Págs.
Dedicatoria	i
Agradecimiento	ii
Índice de Tablas	iii
Índice de Figuras	iv
Índice de Imágenes	v
Resumen	1
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	4
CAPITULO 2 ANTECEDENTES	8
2.1 Antecedentes del proyecto	14
2.2 Justificación	
CAPITULO 3 OBJETIVOS	
3.1 Objetivo general	15
3.2 Objetivos específicos	15
3.3 Alcance	15
CAPITULO 4 MARCO TEÓRICO	
4.1 Descripción del procesamiento de pieles	16
4.1.1 Generalidades	16
4.1.2.1 Etapa ribera	18
4.1.2.2 Proceso curtido	18
4.1.2.3 Recurtido teñido y engrase	19
4.1.2.4 Acabado en seco	20
4.2 Generación de aguas residuales	20
4.3 Características de las aguas residuales de tenerías	24
4.4 Tecnologías de tratamiento de los efluentes de tenería	30
4.5 Bases teóricas del proceso de desorción y absorción	32
4.5.1 Presencia de sulfuros en agua	34
4.5.2 Transferencia de gases	35
4.5.2.1 Ley de Henry	37
4.5.2.2 Ley de Raoult	37
4.5.2.3 Ley de Dalton	38
4.5.2.4 Teoría de las dos resistencias	38
4.5.3 Absorción y desorción	41
4.5.3.1 Coeficientes de transferencia de masa	42
4.5.3.2 Transferencia de gases con reacción química	43
4.5.3.3 Sistemas de contacto gas-líquido	43
4.5.3.4 Equipos de transferencia de masa	44
4.5.4 Mecanismo de remoción y recuperación de sulfuros	47
4.6 Bases teóricas del proceso de precipitación	48
4.6.1 Fundamentos y aplicación	48
4.6.2 Mecanismo para remoción y recuperación del cromo	51
CAPITULO 5 MARCO LEGAL	
5.1 Introducción al marco legal	55
5.2 Desarrollo del marco legal	56
5.3 Límites de descarga contaminante	58

CAPITULO 6 METODOLOGÍA

6.1 Muestreo y análisis físico- químico de las aguas residuales de la tenería	60
6.2 Pruebas de tratabilidad para remoción y recuperación de sulfuros	61
6.2.1 Instalación experimental	61
6.2.2 Procedimiento y diseño experimental	65
6.3 Pruebas en laboratorio para la remoción y recuperación del cromo trivalente	71
6.3.1 Equipo materiales y reactivos químicos	71
6.3.2 Procedimiento y diseño experimental	72

CAPITULO 7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización de las aguas residuales de la tenería modelo	76
7.2 Remoción y recuperación de sulfuros en el efluente de pelambre	79
7.2.1 Tratamiento del efluente de pelambre acidificación	79
7.2.2 Absorción del sulfuro de hidrógeno y cuantificación de la recuperación de sulfuros	93
7.2.3 Generación de lodos	94
7.3 Remoción y recuperación del cromo trivalente	96
7.3.1 Resultados de las pruebas para la determinación del mejor agente precipitante	96
7.3.1.1 Remoción del cromo trivalente	96
7.3.1.2 Remoción de otros contaminantes	100
7.3.2 Determinación del porcentaje de recuperación del cromo trivalente	105

CAPITULO 8 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 107

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 109

ANEXOS

Anexo 1 Descripción del procesamiento de pieles	110
Anexo 2 Determinaciones analíticas	124
Anexo 3 Gráficos del comportamiento del porcentaje de recuperación del cromo trivalente	144
Anexo 4 Generalidades del diseño y análisis experimental	150
Anexo 5 Publicación artículo Water Science and Technology IWA	

RESUMEN

La industria del curtido de pieles es una actividad que en todas sus etapas genera cantidades apreciables de desechos agresivos al medio ambiente entre los que se encuentra: materia orgánica, sólidos, salinidad, grasas y contaminantes específicos como sulfuros y cromo.

El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar alternativas de tratamiento para la remoción y recuperación de sulfuros y cromo de los efluentes de pelambre y curtido respectivamente.

La alternativa de remoción de los sulfuros es mediante una acidificación, seguida por la desorción del H_2S auxiliada con aeración y su posterior absorción en $NaOH$, formándose una solución concentrada de Na_2S , la cual puede ser utilizada en el mismo proceso de pelambre. Como modelo se utilizaron muestras de los baños desgastados del pelambre de una tenería que aplica el procesamiento completo de cuero bovino. Se aplicó un diseño experimental de tres variables con tres niveles de variación, pH, tiempo e intensidad de aeración. El análisis estadístico de los resultados indicó que el factor de primordial importancia que influye sobre la remoción de sulfuros es el pH, seguido por el efecto combinado del tiempo y la intensidad de aeración. Las mejores remociones de sulfuros, sólidos y DQO no se obtienen en las mismas condiciones de operación. A pH de 4.0-5.0, el tiempo de aeración y su intensidad no influyen sobre la remoción de los sólidos, pero sí mejoran la remoción de sulfuros y de DQO. El tratamiento de las aguas residuales del proceso de pelambre mediante acidificación hasta un pH de 2.0-2.5, seguida por una aeración durante 2.0 - 2.5 h con una intensidad de aeración de $1.33 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ y luego por una sedimentación de 1.5 horas, permite remover los sulfuros del efluente de pelambre con una eficiencia mayor de 97%, obteniéndose simultáneamente remociones de 83% de SST y 60% de DQO. Mediante la absorción del H_2S en $NaOH$ al 20%, se obtiene una solución concentrada de Na_2S que puede ser utilizada en el proceso de pelambre, recuperando así más del 95% de los sulfuros.

La recuperación de sulfuros representa un beneficio económico para las tenerías ya que en el proceso de pelambre se utiliza el sulfuro de sodio como un insumo principal. La aplicación de este método es dependiente de la composición del agua residual y requiere de precisiones tecnológicas antes de su aplicación.

El proceso utilizado para la remoción y recuperación del Cr^{+3} se realizó mediante una precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, separación del precipitado y su posterior disolución con ácido sulfúrico. La solución concentrada obtenida con la acidificación puede ser utilizada en el proceso de curtido. Las pruebas se realizaron con muestras de efluentes de la etapa de curtido de la tenería, el objetivo de este estudio fue seleccionar el mejor agente precipitante y determinar los parámetros de operación, se definieron tiempos de contacto, mejor pH y dosis necesarias para la precipitación del cromo como $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Se usaron tres compuestos precipitantes: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 . En esta etapa se formó el precipitado que contiene al cromo dando origen al $\text{Cr}(\text{OH})_3$ posteriormente se acidificó este precipitado para realizar la recuperación del cromo. Se evaluó la formación y la sedimentabilidad del precipitado, así como las dosis del H_2SO_4 para el proceso de acidificación evaluando los porcentajes de remoción y recuperación obtenidos para los diferentes agentes precipitantes. Con los tres reactivos precipitantes, se logró obtener porcentajes de recuperación del cromo trivalente del 91-93% con una dosis de 2-4 g/g de Cr^{+3} , del 99.8-99.9% con dosis de 4-6 g/g de Cr^{+3} y del 93-95% para una dosis de 17-20 g/g de Cr^{+3} .

Los baños agotados del curtido de pieles representan 1.5-2.0% del efluente total de las tenerías pero contienen el 98% del cromo trivalente descargado. Esto justifica la aplicación de métodos de tratamiento local de los baños agotados para remover y recuperar este reactivo valioso con el fin de reutilizarlo en el proceso de curtido. La remoción de cromo por precipitación con agentes alcalinos, seguido por la separación del hidróxido de cromo, es un método conocido. Sin embargo, la presencia de agentes complejantes, materia orgánica y amoníaco, reduce su efectividad, siendo el efecto de la composición del agua diferente en cada tenería.

Debido a los altos contenidos de agua que consumen las tenerías, estas alternativas de tratamiento ofrecen un ahorro significativo en el consumo del agua dado que después del tratamiento puede utilizarse el agua en las primeras etapas del proceso, como en la etapa del remojo, donde no se requiere una alta calidad del agua. También aporta ahorros en los insumos químicos como lo es el cromo para la etapa de curtido, y el sulfuro de sodio en la etapa de pelambre solo que ahora la materia prima será introducida como una solución concentrada.

Además de los ahorros que estas tecnologías ofrecen existe una disminución en el impacto al medio ambiente que estos desechos provocan al ser descargados así como evitar daños que pueden ocasionar a la salud.

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

El proceso de curtido es muy antiguo, nace de la necesidad del hombre por protegerse del medio, resultando las pieles de los animales que mataba una buena opción debido a su tamaño, fuerza y al calor que le brindaba en tiempo de frío. Sin embargo, el uso de la piel presentaba tres grandes problemas: alta humedad, susceptibilidad y pérdida de su flexibilidad y suavidad. De aquí surgió la industria del curtido, en el cual se les da un tratamiento a las pieles para prevenir los efectos citados.

El desarrollo de la industria curtidora en los últimos diez años, ha crecido de manera sorprendente. Se han abandonado los procesos de carácter artesanal, para convertirse en toda una industria bien fundamentada tanto en procedimientos de trabajo, como en sus fundamentos teóricos, prueba de ello es que México se encuentra entre los diez primeros productores de piel a nivel internacional generando el 4 % de la producción mundial. La mayor parte de las curtidurías se encuentran localizadas en el área metropolitana de la ciudad de México y en los estados de Nuevo León, Jalisco y Guanajuato siendo éste último el mayor productor nacional, con el 65% del giro curtidor y acabado del cuero. El 80% de la producción de la piel terminada en México se realiza en tenerías integradas, es decir, aquellas que realizan el proceso completo.

La industria de curtido de pieles tiene altos índices de consumo de agua y consecuentemente genera grandes cantidades de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica, sólidos, salinidad, grasas y presencia de contaminantes específicos, tales como cromo y sulfuros. La cantidad y las características de las aguas residuales dependen sobre todo de la combinación de operaciones y procesos que utiliza cada una de las categorías de este sector industrial, así como del tipo y los métodos de conservación de las pieles, y de las sustancias químicas utilizadas en las diferentes fases del procesamiento. Influye el orden en que se llevan a cabo las operaciones y en general el control del proceso de producción. El índice de descarga reportado por la U.S EPA (1980) varía desde 14 hasta 116 L de aguas residuales por kilogramo de materia prima.

El índice de descarga que se ha determinado para la industria de curtido en México está en el rango de 29 – 96 L por kilogramo de materia prima. Solamente el 1% de las plantas curtidoras cuentan con instalaciones adecuadas para el tratamiento de las aguas residuales.

El proceso de curtido constituye la etapa básica en la fabricación de pieles. La selección de un proceso mineral, vegetal o mixto depende fundamentalmente del origen de la piel y las características que deben adquirir éstas durante el proceso. Por otro lado, el uso de sales de cromo o materiales de origen vegetal determina la presencia y el contenido de cromo en las aguas industriales. En efluentes de empresas que aplican curtido al cromo, la concentración de este metal puede llegar hasta 390 mg/L (EPA, 1980). En México, como en la mayoría de los países del mundo, el curtido al cromo es el método preferido para la producción de pieles suaves de bovino ya que permite obtener productos de alta calidad. Otra ventaja es la menor duración de este proceso comparado con el curtido con agentes vegetales. Considerando que el 92% de los establecimientos registrados en las cámaras de curtido en México aplican el curtido al cromo y que las concentraciones promedio para los diferentes tamaños de plantas varían entre 26 y 78 mg Cr⁺³/L (SRH, 1974), se calcula que al ambiente se descargan alrededor de 418 toneladas de cromo trivalente al año. La toxicidad del cromo trivalente es mucho menor que la del cromo hexavalente. A pesar de esto, las descargas de las curtidorías pueden provocar toxicidad por presencia de Cr⁺³ en cuerpos receptores con pequeña capacidad de dilución, ya que la toxicidad crónica del cromo trivalente en aguas naturales con un dureza de 100 mg/L se manifiesta a una concentración de 0.21 mg/L (EPA 1980).

En los ríos mas grandes el cromo se adsorbe y acumula en los sedimentos, por lo cual constituye un peligro potencial de intoxicación. Para prevenir estas situaciones, la mayoría de los países del mundo ha restringido el contenido de cromo trivalente en las descargas a aguas superficiales a 1-2 mg/L (Alves *et al.*, 1993).

En León Guanajuato, este renglón industrial es el más importante de la región, ya que sólo en la ciudad existen más de 500 establecimientos. No obstante, este

desarrollo ha tenido asociado un costo ambiental importante, pues en forma directa y a través de la producción de materias primas, se ha dispersado cromo y otras sustancias de carácter salino y orgánico en el ambiente, contaminando cuerpos de agua, suelos y acuíferos.

Dada la problemática ambiental que genera la industria curtidora por la descarga de compuestos tóxicos a cuerpos de agua, es importante aplicar métodos de tratamiento que permitan la preservación del medio ambiente y evitar riesgos de salud.

El objetivo del presente trabajo fue proponer alternativas de tratamiento para recuperar y remover sulfuros del efluente de pelambre y Cr^{+3} del efluente de curtido, se presenta una tecnología de tratamiento para la remoción de sulfuros del efluente de pelambre, ésta se realizó mediante el proceso de desorción-absorción, utilizando para ello una columna de vidrio que tiene en la parte inferior un par de difusores y por la parte superior se acidifica el efluente con H_2SO_4 concentrado, desplazando el equilibrio a H_2S , éste a su vez llega a una torre que contiene una solución alcalina para la recuperación del gas sulfídrico dando origen al compuesto de sulfuro de sodio, generándose de esta manera el producto final. Las pruebas se realizaron variando tres parámetros como son el tiempo de retención hidráulico, el pH y el flujo de alimentación del aire, con ello se realizó un análisis sobre las mejores condiciones de operación que ofrecen una mayor remoción y recuperación, se utilizó un paquete computacional sobre diseño de experimentos (STATISTICA AB) para hacer el análisis estadístico y representar la influencia de las tres variables en la remoción y recuperación.

Para la remoción y recuperación del cromo trivalente se realizó mediante precipitación utilizando diferentes compuestos químicos como son: NaOH , Na_2CO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, separando el precipitado por sedimentación, la recuperación se realizó por medio de la disolución del precipitado adicionando H_2SO_4 concentrado obteniendo así una solución de sulfato de cromo, siendo este el producto final que puede ser utilizado en el proceso de curtido, se realizaron diferentes corridas en las cuales las dosis del precipitante varía obteniéndose de esta manera las

concentraciones óptimas del mejor precipitante y evaluando la remoción y recuperación para cada experimento, con esto se obtiene una matriz de resultados que permite determinar las mejores condiciones de operación.

En el método de recuperación de sulfuros, se evaluó cuáles fueron las mejores condiciones de operación que permiten una mejor remoción, estableciendo relaciones matemáticas que expresan las interacciones que existen entre las tres variables de trabajo.

Con los resultados de la remoción del cromo se pudo evaluar cuál fue el mejor precipitante que permite una mejor remoción, además de evaluar las características del efluente clarificado después del tratamiento.

Estos estudios permiten disminuir el consumo de agua, así como recuperar productos químicos que puedan ser reutilizados, además presenta una alternativa para poder reusar el agua que resulta después del tratamiento al que fue sometido para la remoción.

Dentro de los ahorros económicos que proporcionan estas tecnologías llevan implícitos los beneficios que se logran obtener dentro de la conservación del medio ambiente , ya que con la innovación de estas tecnologías se pretende hacer menos contaminante el proceso del curtido.

CAPITULO 2 ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes del proyecto

Las pieles son un producto secundario de las actividades de sacrificio de ganado y pueden ser procesadas dentro de un amplio rango de productos terminados. Para cada producto terminado el proceso de curtido puede ser diferente, la clase y cantidad de desecho producido puede variar enormemente. Los químicos utilizados tradicionalmente para el proceso del curtido se derivan de las plantas, mientras que el proceso más común, hoy día, emplea una combinación de sales de cromo y extractos vegetales listos para ser usados. En la mayoría de los casos, las pieles crudas producidas en los mataderos son preservadas mediante la conservación y secado antes de ser transportadas a las curtidoras para su posterior tratamiento. Durante el proceso de curtido por lo menos 300 kilogramos de químicos son adicionados por tonelada de piel.

El curtimiento mineral, basado principalmente en el cromo, es el proceso de curtido más popular a gran escala debido a que éste actúa rápidamente y produce cuero con propiedades químicas y físicas deseables. En muchos países los efluentes de las curtidoras son descargados en las alcantarillas o en aguas superficiales de tierra adentro o son llevados al campo con el agua de riego. La materia suspendida (cal, pelo, carnaza, etc.) enturbia el agua superficial y se asienta eventualmente en el fondo. Ambos procesos crean condiciones desfavorables para la vida acuática. El agua de desecho del curtimiento mineral que es descargada sobre el campo, afectará la productividad del suelo adversamente y puede ocasionar la infertilidad de la tierra. Como resultado de la infiltración la calidad del agua subterránea también es afectada de manera negativa. La descarga sin tratar, de los efluentes de curtidurías dentro del sistema de alcantarillado, causa deposición de carbonato de calcio y obstrucción de las cañerías. Es posible tratar los desechos de agua adecuadamente antes de ser descargados a las aguas superficiales.

Una de las principales preocupaciones relacionada con el procesamiento de las pieles es el uso de técnicas de producción que disminuyan la contaminación residual. En el procesamiento de pieles saladas sólo el 50% de la piel es transformada en cuero; el resto es eliminado bajo forma de desecho sólido o como efluente en solución. El cromo proveniente de la etapa de curtido representa aproximadamente el 24% de la contaminación de esta industria (CICUR 1999).

La dificultad que presenta el uso de sales de cromo en el curtido es la gran cantidad de curtiente que no se fija y que permanece en los reflujos, lo cual impide la utilización de los materiales residuales en la agricultura. Las caracterizaciones realizadas en los efluentes de curtido indican que la concentración de cromo en los baños residuales de curtido es relativamente constante, oscilando entre 6-7 g/l (expresada como óxido de cromo trivalente) (SAPAL 1997).

Existen distintas alternativas posibles para tratar el problema del cromo en los efluentes: la sustitución parcial o total por otros elementos curtientes; la disminución de la concentración residual de cromo mediante procesos que aumenten la fijación de cromo en el cuero, y la reutilización del cromo contenido en los baños agotados.

Conjuntamente con la implantación por parte de las curtiembres de nuevos procesos tecnológicos que disminuyan la concentración de cromo de los efluentes, haciendo más eficiente la fijación del cromo en la piel (procesos de alto agotamiento), es necesario encarar la eliminación de la carga contaminante residual para alcanzar los valores exigidos por la legislación nacional.

La alternativa de precipitar el cromo contenido en los baños residuales, y regenerar la sal de cromo curtiente a partir del precipitado obtenido resulta ser la más efectiva. Desde el punto de vista de la curtiembre, presenta la ventaja de que casi no es necesario modificar los procesos de producción, ya que el cromo recuperado ingresa al ciclo en la misma forma que el cromo "fresco". La única modificación consiste en que la curtiembre debe adaptarse a manejar la sal de cromo en forma líquida, lo cual no presenta a priori mayores dificultades. (CEPIS

1995). Los procesos de curtición, vegetal o al cromo, utilizados en la elaboración de los distintos tipos de cueros tienen una serie de operaciones comunes conocidas como de "Ribera". En esta etapa se lleva a cabo la limpieza de la piel que se recibe como materia prima, la cual puede estar conservada con cloruro de sodio recibirse fresca o seca. En esta etapa se eliminan todos los componentes de la piel que no son transformables a cuero, como sales de sodio, pelo y material proteínico. Dentro de esta operación se encuentra el "Pelambre", en esta etapa se usa una solución de sulfuro de sodio para poder eliminar el pelo de la piel, esto genera un efluente con alta concentración de sulfuros.

Debido a la toxicidad de este efluente es necesario imponer severas exigencias y controles de tal forma que al ser descargadas no provoque alteraciones al medio, por lo que se hace necesario realizar un acondicionamiento previo a su eliminación.

Tecnologías de tratamiento.

La tecnología de precipitación disolución es un proceso convencional que sigue siendo empleada en la recuperación de cromo, debido a las mejoras en la eficiencia y a su sencillez en la operación. Las tecnologías que existen para la remoción de los sulfuros consisten en la eliminación mediante oxidación catalítica por aire, precipitación con sales de hierro, oxidación química con peróxidos. (Churbanova, *et al.*, Kudriashova 1984). Los procesos utilizados en la actualidad están fundados en fenómenos químicos como oxidación o precipitación, pudiendo ser procesos físicos mediante operaciones unitarias de desorción y absorción. (Spekuljak, 1996).

Las tecnologías existentes para la remoción y recuperación del cromo más utilizadas son de precipitación- disolución, sin embargo existen otras tecnologías, como son aquellas basadas en procesos de intercambio iónico, que son eficientes, pero presentan un riesgo con las resinas, pues pueden ocasionar taponamientos por crecimiento de bacterias o por deposición de materia coloidal en los poros de la resina, la susceptibilidad al ataque por ácidos fuertes es otro inconveniente potencial, las tecnologías fotocatalíticas tienen poca aplicación en aguas de tenerías ya que esta tecnología es utilizada como complementaria, la tecnología electroquímica es novedosa en el área de las tenerías, ésta se encuentra en sus etapas iniciales de desarrollo, por su eficiencia en la destrucción de contaminantes orgánicos, puede, en un futuro ser empleada, si no en el tratamiento integrado, como método para pretratar estos efluentes. Otras alternativas de tratamiento es mediante el proceso de ósmosis inversa, sin embargo una desventaja de esta técnica de remoción es su elevado costo de operación y mantenimiento, la destilación es otra alternativa que permite una buena remoción, de igual manera los costos de operación y equipamiento son muy elevados. (Boasty, 1988, Chakraborty, 2000).

Problemática

En todas las operaciones productivas fundamentales de la industria de la curtiduría se utiliza agua. La demanda de agua varía en una misma operación para distintas plantas debido principalmente a la capacidad de producción, tamaño de las plantas, la organización y eficiencia que se tenga de ellas así como al acabado del producto final.

La actividad de las tenerías provocan impactos negativos en los ecosistemas acuáticos debido principalmente al uso del metal pesado cromo.

La piel es curada o preservada, para ello utilizan sal y plaguicidas; luego la piel es tratada siguiendo una serie de procesos en los cuales se utilizan diversos químicos: solución de hidróxido de sodio (base), sulfuro de hipoclorito, hidróxido de calcio, sulfuro de sodio, cloruro de sodio, hidróxido de calcio, cloruro de amonio, solventes orgánicos o hidrocarburos orgánicos, sulfato de Cromo (III) u óxido de Cromo (III), tintes que incluyen el uso de químicos extremadamente tóxicos y solventes orgánicos. El problema mayor de las tenerías es la combinación de los diversos compuestos químicos que son utilizados, la mayoría son de alta toxicidad. Estos, en conjunto con las descargas de la materia orgánica de los animales, hace que los efluentes de las tenerías tengan una elevada carga contaminante. La DBO y la toxicidad de los químicos hacen que los efluentes de esta actividad sean de gran peligro.

Planteamiento del trabajo

Para este trabajo se utilizó agua residual como modelo de estudio, un efluente de una tenería de tamaño mediana. La empresa modelo curte al cromo, su producción promedio es de 468 ton por semana, teniendo un consumo total de agua de 5400m³ por semana, para la etapa de pelambre el consumo es de 2.78 L por kg de cuero verde salado y en la etapa de curtido se tiene un consumo de 1.68 L / kg de cuero verde salado.

En este trabajo el sistema de tratamiento para la recuperación de sulfuros consiste en una desorción- absorción este tratamiento permite realizar la remoción mediante el desplazamiento del H₂S y este es capturado en una solución alcalina dando origen al producto final como sulfuro de sodio, se realizaron pruebas para diferentes niveles de pH, tiempo de retención y flujo de aire, evaluando las remociones y recuperaciones con el fin de identificar la mejor condición de operación.

Para el caso de la remoción y recuperación del cromo se usó precipitación química usando tres compuestos químicos diferentes, evaluando la calidad del agua en el clarificado y determinando la concentración de cromo recuperado con el fin de identificar el experimento que ofrece una mejor remoción y recuperación. Estos sistemas de tratamiento ofrecen una buena opción para disminuir impactos ambientales además de que se beneficiaría la empresa curtidora debido a la disminución de los consumos de agua y la reducción del consumo de insumos químicos.

2.2 Justificación

Debido a que el agua utilizada en las operaciones del proceso queda prácticamente inutilizada para recircularla o emplearla en otro paso productivo por su alto contenido de impurezas y características contaminantes, es de primordial importancia que se trate esta agua ya que además de su alta contaminación existen consumos excesivos.

Por ello es importante generar tecnologías de tratamiento para la remoción del cromo y otros compuestos tóxicos, de tal manera que pueda alcanzarse los valores exigidos por la legislación nacional. Para el caso de las descargas de aguas residuales provenientes de tenerías vertidas a cuerpos de agua y bienes nacionales, se aplica la NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de calidad para las descargas de aguas residuales municipales e industriales a cuerpos receptores.

Por otro lado, estas tecnologías deben permitir recuperar compuestos químicos importantes de tal forma que puedan reutilizarse, obteniendo de esta manera ahorros significativos para las tenerías.

CAPITULO 3 OBJETIVOS

Objetivo General

Desarrollar alternativas fisicoquímicas para el tratamiento y recuperación de sulfuros y cromo de los efluentes del proceso de pelambre y curtido al cromo.

Objetivos Específicos

- Caracterización de los efluentes de una tenería de curtido al cromo.
- Estudiar la alternativa de remoción y recuperación de sulfuros del efluente de pelambre mediante acidificación – desorción en una instalación experimental usando el agua del proceso del pelambre, así como determinar las correlaciones de los parámetros de diseño y operación.
- Determinar el mejor agente precipitante para la remoción del Cr III del efluente del curtido, así como las eficiencias de remoción y recuperación del Cr III alcanzables.

Alcance

Con base en las características de las principales corrientes (de pelambre y curtido) se proponen alternativas de tratamiento con el fin de lograr el reuso del agua y recuperación de materiales como son los sulfuros y el cromo. En laboratorio se estudiaron las propuestas y se determinaron los parámetros óptimos de operación.

CAPITULO 4. MARCO TEORICO

4.1 Descripción del procesamiento de pieles

4.1.1 Generalidades

La industrialización de las pieles que se utilizan en la elaboración de diversos objetos de piel con valor comercial, en forma genérica se conoce como "Proceso de Curtido": El proceso completo se puede clasificar básicamente en cuatro etapas; la primera que se denomina "Ribera" y en ella se lleva a cabo la limpieza de la piel que se recibe como materia prima, la cual puede estar conservada con sal común (cloruro de sodio), en cuyo caso se denomina "verde salada" o recibirse fresca o seca. En esta etapa se eliminan todos los componentes de la piel que no son transformables a cuero, como sales de sodio, pelo y material proteínico. La segunda etapa comprende propiamente el proceso de "Curtido", mediante el cual se logra impartir estabilidad química y física a la piel evitando su putrefacción y haciéndola resistente a cambios de temperatura y humedad. En el curtido se utilizan materiales de origen vegetal (curtido vegetal) o sales inorgánicas, especialmente sales de cromo (curtido al cromo). La piel curtida se denomina cuero azul o con el término en inglés wet blue. La tercera etapa se conoce como Recurtido, Teñido y Engrase "RTE", y en ella se logra que el cuero adquiera suavidad, color y otras características que son necesarias para fabricar artículos comerciales. Finalmente, en la cuarta etapa denominada "Acabado" se imparte al cuero las características específicas que el mercado impone a cada tipo de producto, como puede ser el grabado, color y tacto, entre otros.

La mayor parte de las pieles que se tratan son de bovino, porcino, caprino, ovino y, en menor cantidad, de equino, siendo el primer tipo de piel la más común; aunque se tiene información de que en algunas tenerías también se curten pieles exóticas como la de avestruz.

La etapa de limpieza (Ribera) es relativamente similar para todo tipo de piel, mientras que las operaciones de acabado y, especialmente, las de curtido varían de acuerdo al origen de la piel y a las características que se buscan impartir al

cuero. En las operaciones de terminado (Acabado), de acuerdo a las especificaciones que se requiere impartir a cada producto de cuero, se utilizan diversos materiales como lacas, pigmento, etc.

La cantidad y composición de los residuos que se generan dependen, principalmente de la técnica de curtido utilizada, pero también del número y tipo de operaciones realizadas, ya que algunas son opcionales; así como de la secuencia de las mismas, de la dosificación de productos químicos y, en general, del control de proceso (CICUR 1999).

Las variaciones en el proceso se ven influenciadas no solamente por factores técnicos, sino también por las condiciones económicas y sociales que imperan en este sector industrial, a nivel regional y nacional así como por una variedad de prejuicios. Por ejemplo:

- a) Es común que cada tenería utilice formulaciones propias, especialmente en el curtido, que son producto de su experiencia, por lo que las cantidades y tipos de productos químicos, así como los tiempos de operación pueden variar respecto a otra instalación.
- b) Generalmente, se tiene la idea de que la "estandarización" de los procesos disminuye la competitividad de las tenerías, ya que podría complicarles la aplicación de sus propias formulaciones de curtido.
- c) La percepción de que la optimización del consumo de agua y productos químicos (que disminuye la generación de residuos peligrosos, puede ser un riesgo económico ya que se piensa que puede afectar la calidad sus productos).
- d) La infraestructura de cada tenería es muy variable, ya que depende de su producción, tamaño, acceso al crédito y políticas administrativas.
- e) La disponibilidad, nacional y local, de personal técnico con experiencia en el control ambiental de los procesos de producción de cuero es limitada.
- f) Las oportunidades de apoyo que pueden brindar las instituciones de investigación y desarrollo tecnológico para la mejora de los procesos son ignoradas por la mayoría.

A pesar de las diferencias en el curtido y teñido, la composición del efluente final resulta relativamente homogéneo, debido a que el mayor volumen se genera en la Ribera y Curtido (INE 1997).

4.1.2.1 Etapa de Ribera

En la etapa de Ribera se recibe la piel (verde salada, en sangre o seca), se hidrata, se le quita el pelo y la endodermis, formada por proteínas y grasa; se aumenta el espacio interfibrilar y se eliminan las impurezas presentes. Las operaciones se describen en la Tablas 4.1, indicando si es una actividad rutinaria u opcional. En la figura 4.1 (anexo 1) se presenta el diagrama de proceso de la Ribera especificando cada operación con las materias primas utilizadas y los desechos generados (CICUR 1999).

4.1.2.2 Proceso de Curtido

En esta segunda etapa cuyo objetivo es evitar que las proteínas de la piel se pudran, el primer paso, antes de adicionar el curtiente, lo constituye el acondicionamiento que se conoce como "pickle" o piquelado. Esta operación puede considerarse como un complemento del desencalado, además de que detiene las reacciones enzimáticas que se llevan a cabo durante el "rendido" y prepara la piel para el curtido. La cal se elimina al pH de la solución del "desencalado" y "rendido" ($\cong 8.3$), es la que no ha reaccionado y se encuentra alojada en los espacios interfibrilares, sin afectar al calcio unido al colágeno. Durante el pickle se adicionan ácidos orgánicos e inorgánicos (generalmente sulfúrico), que disminuyen el pH hasta un valor entre 3.5 y 1.8, dependiendo del tipo de artículo de cuero que se quiere fabricar, con lo cual se libera el calcio que se combinó con el colágeno.

Una vez píquelada la piel se adicionan sustancias orgánicas (sintéticas o naturales); o inorgánicas (minerales) para que reaccionen con las proteínas de la piel. Los curtientes orgánicos más usados son: acacia, mimosa, quebracho, castaño y cascalote. Todos ellos contienen compuestos orgánicos aromáticos, conocidos como taninos. Los curtientes inorgánicos son sales que liberan metales solubles que se hidrolizan (rompen los enlaces del agua) y se mantienen en

solución. Cuando estos se introducen en la piel, reaccionan con las proteínas formando compuestos de coordinación muy estables y la temperatura de contracción de la piel aumenta. El metal más utilizado es el cromo, también se usan aluminio o hierro; aunque en forma más limitada ya que las propiedades curtientes de estos dos últimos elementos son más débiles. Las sales de hierro generan pieles que se hinchan al lavarlas, inclusive cuando se utiliza cloruro de hierro al 75% de basicidad. Algunas sales de aluminio se usan como curtientes para obtener cuero blanco, por ejemplo alumbre potásico (sulfato hidratado de aluminio y potasio) utilizando desde la antigüedad; o sulfato de aluminio mezclado con óxidos de aluminio, o sales de aluminio básicas. El proceso se realiza en menos de 24 horas en tambores, que son cilindros de madera rotatorios, equipados con estacas que levantan y dejan caer las pieles a medida que giran. En ocasiones, se llevan a cabo el curtido con cromo y vegetal en forma combinada, con el objeto de impartir al producto características específicas. (PROFEPA- SEMARNAT, 1996). En la Tabla 4.2 se describe cada paso del curtido con cromo, mientras que el curtido vegetal se muestra en la Tabla 4.3. En las figuras 4.2 y 4.3 se presentan los diagramas de cada tipo de curtido especificando que tipo de materias primas se utilizan y que desechos se generan (ver anexo 1).

4.1.2.3 Recurtido, Teñido y Engrase “RTE”

El recurtido imparte suavidad, elasticidad y cuerpo al cuero, mediante el empleo de curtientes que, como en el caso de la etapa anterior, pueden ser de origen inorgánica, generalmente sales de cromo o aluminio, o de origen orgánico. Como en la etapa anterior, la principal diferencia entre el recurtido mineral y el vegetal, la constituye el tipo de curtientes utilizados. En la tabla 4.4 (anexo 1) se describen las operaciones de cada tipo de recurtido, indicando si se realizan en forma rutinaria o son opcionales. En las figuras 4.4 y 4.5 (anexo 1) se presentan los diagramas para el recurtido con cromo y el vegetal, incluyendo el resto de las operaciones de esta etapa, y listando las materias primas utilizadas y los desechos generados.

El teñido es un proceso químico que imparte color al cuero que se lleva a cabo en el tambor. El teñido puede dar color solamente a nivel superficial o atravesar el espesor de todo el cuero. Se utilizan colorantes aniónicos directos y básicos sin necesidad de adicionar previamente mordentes.

El engrase es el que se utilizan aceites de origen natural o sintético, tiene por objeto lubricar las fibras e impartir al cuero propiedades físicas que le aportan características que exige el mercado como es la elasticidad, suavidad o dureza, textura, tacto, elongación conductividad térmica, peso específico, etc. El escurrido y estirado son operaciones mecánicas para extraer el excedente de agua interfibrilar que se acumuló durante las operaciones anteriores de esta etapa, así como estirar y alisar los cueros utilizando una máquina que funciona con una cuchilla helicoidal. Finalmente, la última operación de esta etapa es el secado para evaporar el agua que contiene el cuero hasta alcanzar valores de humedad entre 14 y 16 %. El cuero recurtido se conoce como cuero en crust.

4.1.2.4 Acabado en seco

La última etapa se denomina "Acabado" y comprende operaciones mecánicas que se realizan para impartir las características específicas que el mercado impone a cada tipo de producto, como puede ser el grabado, laqueado, etc. (Figura 4.6 anexo 1).

4.2 Generación de aguas residuales

Las operaciones y procesos de las curtiembres generan residuos líquidos y sólidos que se distinguen por su elevada carga orgánica y presencia de agentes químicos que pueden tener efectos tóxicos, como es el caso del sulfuro y el cromo. Las variaciones en cuanto al volumen de los residuos y a la concentración de la carga contaminante se presentan de acuerdo a la materia prima procesada y a la tecnología empleada. La Figura 4.7 muestra un diagrama de flujo de la generación de aguas residuales de los efluentes de curtiembre. Las operaciones y procesos de mayor importancia por la generación de residuos son:

4.2.1 Recorte en recepción. Cuando la piel animal llega a la curtiembre, se procede al recorte de partes correspondientes al cuello, la cola y las extremidades. En el caso de pieles de ovino también se recorta la lana. Los restos de piel que se desechan contienen carnazas, grasas, sangre y excrementos que aportan carga orgánica a los residuos de curtiembres.

4.2.2 Remojo. Durante esta operación se emplean grandes volúmenes de agua que arrastran consigo tierra, cloruros y materia orgánica, así como sangre y estiércol. Entre los compuestos químicos que se emplean están el hidróxido de sodio, el hipoclorito de sodio, los agentes tensoactivos y las preparaciones enzimáticas.

4.2.3 Pelambre. Este proceso emplea un gran volumen de agua y la descarga de sus efluentes representa el mayor aporte de carga orgánica. Además de la presencia de sulfuro y cal, el efluente tiene un elevado pH (11 a 12).

4.2.4 Descarne. Es una operación mecánica que elimina las carnazas y grasas unidas a la piel en estado de tripa; estos residuos presentan gran porcentaje de humedad.

4.2.5 Desencalado. Proceso donde se remueve la cal y el sulfuro de la piel para evitar posibles interferencias en las etapas posteriores del curtido y en el que se emplean volúmenes considerables de agua. Entre los compuestos químicos que se emplean están los ácidos (sulfúrico, clorhídrico, láctico, fórmico, bórico y mezclas), las sales de amonio, el bisulfito de sodio y el peróxido de hidrógeno.

4.2.6 Desengrase. Proceso que produce una descarga líquida que contiene materia orgánica, solventes y agentes tensoactivos. Entre los solventes utilizados están el keroseno, el monoclorobenceno y el percloroetileno, este último para pieles de oveja después de curtidas.

4.2.7 Purga. Proceso enzimático que emplea enzimas proteolíticas, como el caso de la tripsina para la limpieza de los poros de la piel. También se emplea cloruro de amonio. Sus efluentes contienen estos productos y tienen un pH neutro.

4.2.8 Piquelado. Proceso en el cual se prepara la piel para la penetración subsecuente del material curtiente. Emplea cloruro de sodio que protege la piel de la acción posterior de los ácidos que bajan el pH a niveles de 2,5 a 3. Los ácidos más utilizados son el sulfúrico y el fórmico. Presenta una descarga líquida ácida y de alta salinidad.

4.2.9 Curtido. Proceso por el cual se estabiliza el colágeno de la piel mediante agentes curtientes minerales o vegetales, siendo las sales de cromo las más utilizadas. Los curtidos minerales emplean diferentes tipos de sales de cromo trivalente (Cr^{+3}) en varias proporciones. Los curtidos vegetales para la producción de suelas emplean extractos comerciales de taninos. Otros agentes curtientes son los sintanos.

4.2.10 Escurrido. Operación mecánica que quita gran parte de la humedad del "wet blue". El volumen de este efluente no es importante pero tiene un potencial contaminante debido al contenido de cromo y bajo pH.

4.2.11 Rebajado. Operación mecánica que torna uniforme el grosor del cuero y produce un aserrín que contiene Cr^{+3} en aquellos cueros que han tenido un curtido mineral. Representa la mayor generación de residuos sólidos con alto contenido de humedad.

4.2.12 Recurtido y teñido. Proceso que utiliza sales minerales diferentes al cromo y curtientes sintéticos como los sintanos. Para el teñido se emplean tintes con base de anilina. Estos baños presentan temperatura elevada y color.

4.2.13 Recorte de acabado. Esta operación permite darle un aspecto uniforme al cuero. Genera restos de cuero terminado, los que aportan retazos de cuero con contenido de Cr^{+3} cuando el curtido ha sido al cromo. La figura 4.7 muestra un diagrama de flujo de la generación de aguas residuales de los efluentes de curtiembre.

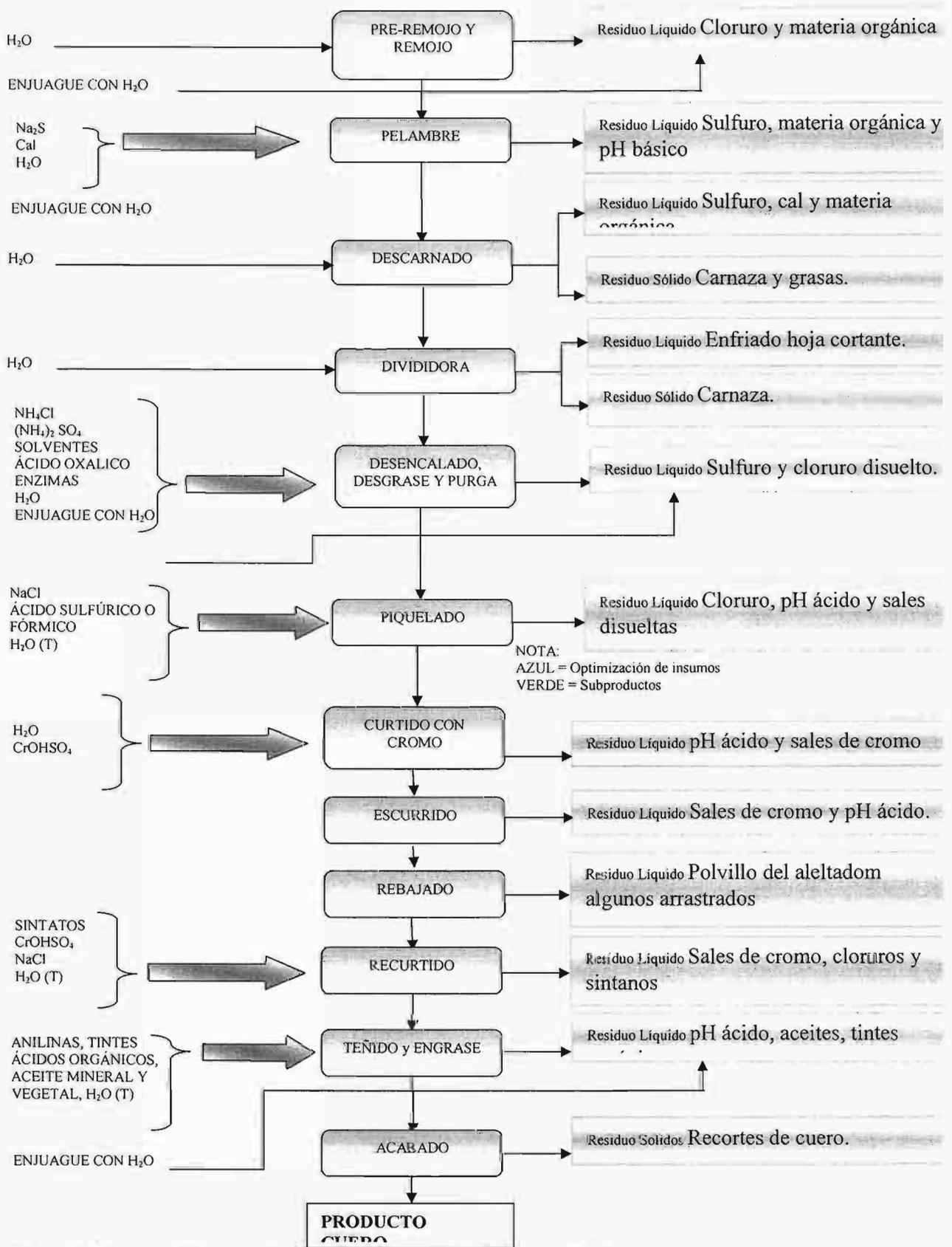


Figura 4.7 Generación de residuos líquidos y sólidos de la curtiduría. FUENTE: CEPIS, 1996

4.3 Características de las aguas residuales de tenerías

Los principales parámetros de calidad que caracterizan las aguas residuales de la industria del curtido son: Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV), Sólidos Suspendidos Fijos (SSF), Grasas y Aceites (GyA), Nitrógeno Total (Kjeldahl), Nitrógeno Amoniacal, Sólidos Totales (ST), Sólidos Totales Volátiles (STV) y Fijos (STF), Cromo trivalente, Sulfuros, pH y Color.

La DBO y la DQO caracterizan el contenido de materia orgánica en las aguas residuales. Para los efluentes de las curtidorías sus valores son altos, por lo que es necesario removerlos mediante procesos de degradación biológica. Los sólidos suspendidos en esta agua están compuestos principalmente de sustancias proteínicas (carne, cuero y pelo) y desechos químicos insolubles, como por ejemplo la cal. Estos sólidos deben ser removidos para que, posteriormente, se pueda realizar en forma adecuada el tratamiento biológico. Los sólidos suspendidos son un parámetro importante a considerar en la carga de contaminación producida por esta industria.

En las aguas residuales de las plantas de curtido generalmente hay grandes cantidades de grasas y aceites. Estos se originan de las grasas y aceites naturales de las pieles y de los que se añaden durante el proceso. Muchas de las pieles producidas en el país son curtidas con sales de cromo, es por esto que en las descargas de la mayor parte de las curtidorías el Cromo está presente. Dado el alto contenido de proteínas que constituyen la mayor parte de la materia orgánica en el agua residual y por el uso de reactivos amoniacales en los procesos de producción, los valores de NTK y de Nitrógeno Amoniacal en los efluentes de las curtidorías son generalmente altos.

Los sulfuros en las aguas residuales se originan en el proceso de depilado, donde se utiliza el Sulfuro de Sodio. Una fracción significativa de los sulfuros alcalinos en las aguas de desecho de este proceso pueden convertirse en ácido sulfhídrico a

un pH entre 8.5 y 9. Este causa olores desagradables y, en grandes cantidades, puede ser nocivo para la salud y causar corrosión en los equipos utilizados. El pH de los desechos depende sobre todo del tipo de proceso empleado y del consumo de productos químicos. Regularmente, una mezcla homogénea de desechos puede variar entre 5 y 12 unidades de pH. El color del agua residual en las tenerías es resultado del licor de curtido (de Cromo o vegetal) y de los colorantes y tintes usados en las operaciones de coloreado de pieles. En el proceso de producción se utilizan los siguientes reactivos químicos: sal, calhidra, sulfuro, enzimas proteolíticas (productos de patente), sales de Cromo, álcalis, grasas y aceites, curtientes vegetales, sintéticos y aditivos, anilinas, humectantes, ácidos orgánicos y minerales. Cada uno de ellos puede estar presente en las descargas de los procesos (CEPIS 1996).

Las aguas residuales de las primeras operaciones, lavado y remojo, contienen tierra y suciedad que las pieles llevan adheridas, así como sangre y trozos de carne, que se desprenden cuando se lleva a cabo esta operación. Cuando las pieles vienen curadas con salmuera, el método más utilizado, las descargas son altamente salinas. En resumen, las aguas residuales del primer lavado y del remojo tienen alta carga orgánica (DBO, DQO), alta salinidad (SDF), alto contenido de sólidos suspendidos (SST, Sólidos Sedimentables), materia flotante, grasas y aceites y Nitrógeno (NTK).

El efluente del proceso de depilado es uno de los más contaminantes dentro de la industria. Las aguas residuales son de alta alcalinidad, de color lechoso, tienen alta carga orgánica, alto contenido de sólidos suspendidos y disueltos, materia flotante, Nitrógeno y Sulfuros. Las aguas residuales del depilado representan de 25 a 55% del volumen total de aguas residuales de la industria y de 35-80% de la DBO total de la planta. La concentración de Sulfuros y la Alcalinidad de esta agua es mucho mayor cuando se lleva a cabo el proceso de disolución de la piel. El efluente del proceso con aflojamiento sin disolución de la piel contiene altas cantidades de pelo, el cual debe ser removido antes de descargar al alcantarillado de la planta.

Las aguas residuales del desencalado y del descarnado tienen las mismas características que el depilado. Además, en el descarnado se tienen como contaminantes los desechos de carne producidos por esta operación.

Debido a que en el rendido regularmente se utiliza como reactivo químico el Sulfato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y en algunos casos enzimas, en las aguas residuales hay altas concentraciones de Amonio, como también alta carga de materia orgánica (DBO, DQO) y el pH es alcalino.

El agua residual del lavado ácido, donde además de agua se usa ácido sulfúrico o clorhídrico, tiene bajo pH y también contiene materia orgánica.

Las aguas residuales del curtido tienen como principal contaminante el Cromo en altas concentraciones, por lo que este efluente tiene una fuerte coloración. Estas aguas representan aproximadamente el 5% del volumen total de aguas residuales y de la DBO total de la planta.

El efluente del recurtido tiene características parecidas al del curtido, pero las concentraciones de los contaminantes son menores.

Las aguas residuales del proceso de coloreado contienen los respectivos colorantes utilizados, los cuales imparten al agua coloración y originan determinada carga orgánica, así como variaciones de pH.

Si se considera que el 92% de las aguas residuales de la industria de curtido provienen de plantas que curten al Cromo y que la concentración promedio de Cromo(III) en sus efluentes es de 50 mg/l se estima que en las principales entidades federativas se descarga al ambiente las siguientes cantidades de Cr(III):

Distrito Federal	151,584 kg/año
Guanajuato	96,398 kg/año
Jalisco	65,012 kg/año
Nuevo León	30,650 kg/año

De lo anterior se puede ver que además de evitar la contaminación del medio ambiente, la remoción y recuperación de Cromo para su reúso *in situ* implica un ahorro muy importante para la industria.

Otro contaminante característico en las descargas de las plantas curtidoras son los sulfuros. Realizando el mismo análisis para los sulfuros, a nivel nacional se obtienen las siguientes cantidades anuales descargadas al ambiente por este sector industrial:

Plantas grandes de curtido al Cromo	234,136 kg
Plantas medianas de curtido al Cromo	625,293 kg
Plantas pequeñas de curtido al Cromo	189,165 kg
Plantas medianas de curtido con taninos	10,356 kg
Total	1058,950 kg

Analógicamente se puede estimar que este sector descarga al ambiente 24,306 t/año de materia orgánica como DBO₅ y 16,939 t/año de SST:

Tipo de plantas	DBO ₅ , t/año	SST, t/año
Plantas grandes de curtido al Cromo	5,163	3,752
Plantas medianas de curtido al Cromo	13,968	9,947
Plantas pequeñas de curtido al Cromo	4,250	3,024
Plantas medianas de curtido con taninos	925	216 kg
Total	24,306	16,939

Debido a la ausencia de información sobre la salinidad de los efluentes, por el momento no se puede hacer una estimación más precisa de la cantidad de sales que descarga al ambiente el sector de curtido de pieles. Suponiendo la concentración de sólidos disueltos fijos en las descargas de 1000 mg/L, se puede calcular una cantidad anual de 12,440 t/año.

La tabla 4.5 presenta las características generales de los efluentes de curtiembre según PNUMA (1990).

Tabla 4.8 Características de los efluentes de las curtiembres.

Parámetro / tipo de curtido	Curtido vegetal (mg/L)	Curtido al cromo (mg/L)
DBO ₅	1000	900
DQO	3000	2500
Sulfuro	160	160
Sulfato	2000	2000
Cloruro	2500	2500
Nitrógeno total	120	120
Aceites y grasas (extractables con éter)	200	200
Fósforo	1	1
Cromo ⁺³	-	70
Sólidos totales	10000	10000
Sólidos suspendidos	1500	2500
Sólidos totales	6000	6000
Sólidos suspendidos	500	1000
Sólidos sedimentables (2h)	50	100
PH	9	9

Fuente: PNUMA (1990)

En estudio realizado por el CEPIS, se caracterizaron los efluentes industriales de dos maneras: por operación o proceso al comenzar el estudio y, posteriormente, el efluente global, de industrias curtidoras en Perú. En la Tabla 4.9 se resumen los resultados de la caracterización del efluente de los procesos en la curtiembre del estudio, la que es comparable a las características del efluente generado en una

curtiembre que procesa pieles de ganado vacuno (CETESB, 1989; Meinck, 1977). Esto se debe a que el proceso de curtido es similar aún cuando las pieles son diferentes. Además, la receta de los productos químicos se calcula en función de las pieles a procesar.

Tabla 4.9 Características del efluente (concentraciones en mg/L).

Proceso	DQO	NTK	PO ₄ ⁻³	Aceites y grasas	S.S.T	S ⁻²	Cr ⁺³
Hasta el pelambre	8400	365	32,4	2500	7640	0	0
Pelambre	42500	3650	16,4	14740	25500	2200	0
Hasta el curtido	18400	296	11,2	1586	7780	0	0
Curtido	8400	300	11,3	132	6100	0	6,400

Fuente : CEPIS, 1996

También es importante mencionar que el aporte de las descargas de los procesos de pelambre y curtido, expresadas en kg/día de carga orgánica en términos de DQO es equivalente a una población de aproximadamente 220,000 habitantes. Según Batstone *et al.* (1989), el aporte diario de DBO₅ por persona en los países en vías de desarrollo tiene un promedio de 45 g y la relación DQO:DBO, según reportes de las lagunas de estabilización de San Juan de Miraflores (Moscoso *et al.*, 1992 y Yáñez *et al.* 1980), es de 2:1. Estos últimos valores comparativos se encuentran en las Tablas 4.10 y 4.11

Tabla 4.10 Carga de los efluentes de pelambre y curtido (kg/día).

Proceso	DQO	NK-T	PO ₄ ⁻³	Aceites y grasas	S.S.	S ⁻²	Cr ⁺³
Pelambre	18.500	1.600	7	6.400	11.000	950	0
Curtido	1.550	55	2	24	1.120	0	1.180

Fuente : CEPIS, 1996

Tabla 4.11 Población equivalente para valores de DQO.

Efluente	DQO (kg/día)	Población equivalente (hab)
Pelambre	18500	205500
Curtido	1550	17200

Fuente : CEPIS, 1996

4.4 Tecnologías de tratamiento de los efluentes de tenería

-Alternativa de tratamiento para la remoción de cromo-

Entre los principales problemas ambientales que generan las curtidoras, se encuentran las descargas de cromo y sulfuros, elementos que son altamente tóxicos y dañinos para el medio ambiente. Actualmente, el uso de tecnologías limpias permite minimizar la producción de desechos, utilizar reactivos menos agresores al medio ambiente como también permitir la recuperación y reutilización de algunos insumos (Correa, *et al.*, 1984; Márquez *et al.*, 1993; Muñoz, 1996).

Las tecnologías existentes de tratamiento para la remoción y recuperación del cromo más utilizadas son de precipitación disolución, sin embargo existen otros sistemas de tratamiento como intercambio iónico que son eficientes pero presentan un riesgo de taponamiento por deposición de material coloidal en los

poros de la resina, la susceptibilidad al ataque por ácidos fuertes, la tecnología electroquímica es novedosa en el área de las tenerías, ésta se encuentra en sus etapas iniciales de desarrollo, por su eficiencia en la destrucción de contaminantes orgánicos, puede, en un futuro ser empleada, si no en el tratamiento integrado, como método para pretratar estos efluentes, otra alternativa de tratamiento es mediante el proceso de ósmosis inversa, sin embargo una desventaja es su elevado costo de operación y mantenimiento.

La alternativa de precipitar el cromo contenido en los baños residuales, y regenerar la sal de cromo curtiembre a partir del precipitado obtenido resulta ser la más efectiva. Desde el punto de vista de la tenería, presenta la ventaja de que casi no es necesario modificar los procesos de producción, ya que el cromo recuperado ingresa al ciclo en la misma forma que el cromo "fresco". La única modificación consiste en que la curtiembre debe adaptarse a manejar la sal de cromo en forma líquida, lo cual no presenta a priori mayores dificultades.

-Alternativa de tratamiento para remoción de sulfuros-

Para el efluente del pelambre existen varios métodos que han sido probados y/o implementados en la remoción de los sulfuros. Uno de ellos es la precipitación de sulfuros con sales férricas y separación del precipitado por sedimentación. Este método genera, sin embargo, grandes cantidades de lodos (Thorstensen, 1997; Carre, 1983). Otro método y el más frecuentemente utilizado es la oxidación catalítica con el oxígeno del aire, utilizando como catalizador sulfato o cloruro de manganeso (UNIDO, 1991; Thorstensen, 1997). Este tratamiento permite obtener más de 98% remoción de sulfuros con una dosis de manganeso de 0.05-0.15 Mn^{2+}/S^{2-} y 3-4 horas de aeración (EPA, 1977). Adicionalmente se remueve la DQO en un 6-9%. Después de la oxidación de los sulfuros, se puede realizar una separación de las proteínas presentes en el agua mediante su precipitación, acidificando el agua hasta el punto isoelectrico de las proteínas (pH de 4-6). Las proteínas se pueden remover del agua, acidificándola hasta un pH de 3.2-3.9, separando y deshidratando el precipitado. Este tratamiento permite obtener 65%

de recuperación de proteínas, más de 99%, de remoción de SST y 70-80% de remoción de DQO (EPA, 1980). Acidificando el agua, se logra y el rompimiento de la emulsión de las grasas, las cuales se pueden remover por simple flotación hasta un 95% (COTANCE, 1986). La tecnología descrita anteriormente no permite la recuperación de los sulfuros. La recuperación, sin embargo, representa un beneficio económico para las tenerías ya que en el proceso de pelambre se utiliza el sulfuro de sodio como un insumo principal. La recuperación de los sulfuros se puede lograr mediante acidificación y desorción de H_2S , absorbiendo el gas en una solución alcalina, como es la de NaOH y formando Na_2S para su reutilización. La aplicación de este método es dependiente de la composición del agua residual y requiere de precisiones tecnológicas antes de su aplicación.

4.5 Bases teóricas del proceso de desorción y absorción

El Ion sulfato es uno de los aniones más abundantes en las aguas naturales. Es importante en los abastecimientos públicos de agua debido a sus efectos catárticos en los humanos cuando está presente en cantidades excesivas. Por esta razón en las aguas destinadas para el consumo humano el límite máximo recomendado es 250 mg/L. Los sulfatos son importantes en los abastecimientos de agua públicos e industriales, debido a la tendencia de las aguas que los contienen en apreciables cantidades a formar costras duras en calderas e intercambiadores de calor.

Los sulfatos tienen gran importancia porque son directamente responsables de dos problemas serios usualmente asociados con la manipulación y el tratamiento de las aguas residuales. Éstos son el olor y la corrosión de las alcantarillas, que resultan de la reducción de los sulfatos a sulfuro de hidrógeno en condiciones anaeróbicas.

En ausencia de oxígeno disuelto y de nitratos, los sulfatos sirven como fuente de oxígeno (aceptores de electrones) para las oxidaciones bioquímicas producidas por las bacterias anaeróbicas. En condiciones anaeróbicas, el ion sulfato a ion sulfuro, que establece el equilibrio con el ión hidrógeno para formar sulfuro de

hidrógeno, de acuerdo con su constante de ionización primaria $K = 9.1 \times 10^{-8}$. Las relaciones que existen entre H_2S , HS^- y S^{2-} a diferentes niveles de pH en una solución 10^{-3} molar, se muestra en la Figura 4.8. A valores de pH de 8 y más altos, la mayor parte del azufre reducido está en solución en forma de iones HS^- y S^{2-} , y la cantidad de H_2S libre es tan pequeña que su presión parcial es insignificante, de modo que no hay problemas de olor. A niveles de pH por debajo de 8, el equilibrio se desvía rápidamente hacia la formación de H_2S no ionizado, y a un pH de 7, la concentración de H_2S es aproximadamente del 80%:

En estas condiciones, la presión parcial del sulfuro de hidrógeno se hace tan grande que causa serios problemas de olor cuando la reducción del sulfato produce una cantidad significativa de ion sulfuro (ETPI 1998).

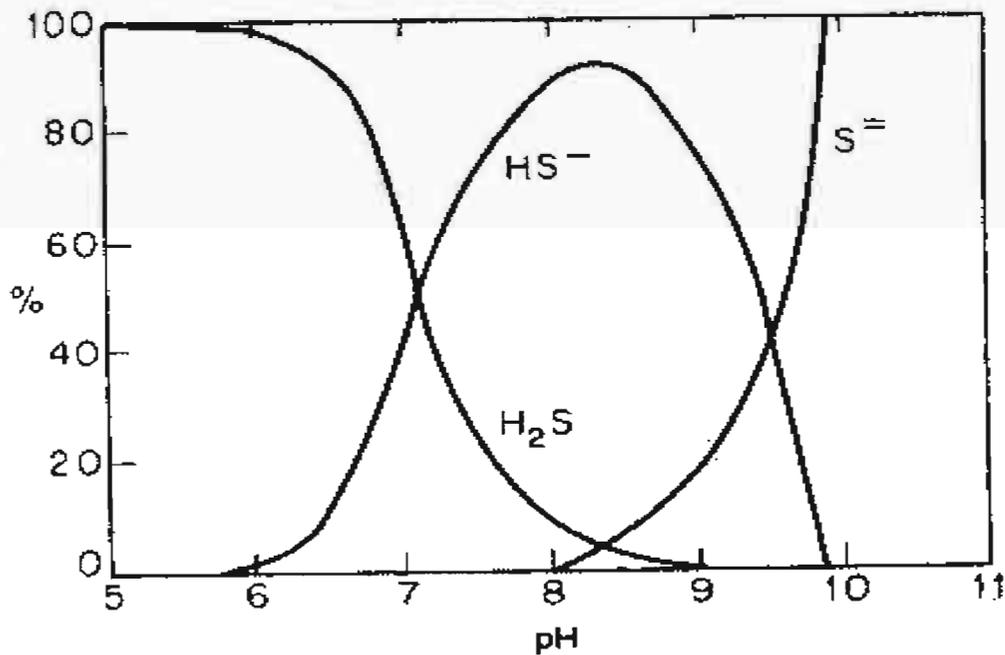


Figura 4.8 Efecto del pH sobre el equilibrio del sulfuro de hidrógeno con el sulfuro (solución 10^{-3} molar, 32 mg de H_2S/L) Thorstensen 1997.

Como ya se comentó anteriormente el sulfuro de hidrógeno se forma durante el proceso de descomposición de la materia orgánica que contiene azufre, o en la reducción de sulfuros y sulfatos minerales, mientras que su formación queda inhibida en presencia de grandes cantidades de oxígeno.

4.5.1 Presencia de sulfuros en agua

En muchos efluentes industriales la presencia de sulfuros se debe al uso de reactivos químicos sulfurosos como insumos o a la presencia de sustancias sulfuradas en las materias primas. Así en el caso del efluente del proceso de pelambre, la presencia de sulfuros se debe al uso de Na_2S en los baños alcalinos que provocan el aflojamiento y la disolución del pelo de las pieles. Los baños agotados tienen concentraciones de sulfuros mayores 2,000 mg/L. La mayor parte de los sulfuros se encuentran en forma S^{-2} debido a los altos valores del pH, mayor de 12.5. Cualquier disminución en la alcalinidad de la solución provocaría formación de HS^{-1} y H_2S , acompañado por la desorción del H_2S de la solución.

El H_2S es un gas incoloro, inflamable, con un olor típicamente característico a huevos podridos. El color negro del agua residual y del lodo se debe, generalmente, a la formación de sulfuro de hidrógeno que se combina con el hierro presente para formar sulfuro ferroso (FeS) u otros sulfuros metálicos. Desde el punto de vista de la generación de olores, y aunque el sulfuro de hidrógeno es el gas generado de mayor importancia, pueden formarse durante la descomposición anaerobia otros compuestos volátiles, como el indol, el escatol y los mercaptanos, que pueden ser responsables de olores más desagradables que los producidos por el sulfuro de hidrógeno.

4.5.2 Transferencia de gases

La transferencia de gases puede definirse como el proceso por el cual un gas es transferido de una fase a otra. Es una parte vital de un gran número de procesos de tratamiento del agua residual. Por ejemplo, el funcionamiento de los procesos aerobios, tales como la filtración biológica lodos activados, dependen de la disponibilidad de suficientes cantidades de oxígeno.

La absorción de los gases es una operación unitaria en la cual los componentes solubles de una mezcla gaseosa se disuelven en un líquido. La operación inversa, llamada separación, o desorción, se utiliza cuando se quieren transferir los componentes volátiles de una mezcla líquida a una fase gaseosa. En ambos procesos el material es transferido de una fase a otra a través de una interfase gas-líquido.

Para cualquier problema dado de transferencia de gases, la selección del tamaño del equipo debe proporcionar el máximo porcentaje de transferencia de gases a un costo mínimo. El diseño del equipo requiere del conocimiento del proceso de transferencia gas-agua, y de los efectos de las variables al sistema, así como de los coeficientes de transferencia de masa.

En un sentido específico, la aeración por intercambio de gases tiene los siguientes objetivos en el tratamiento del agua:

- Adición de oxígeno a las aguas subterráneas para eliminar por oxidación sustancias inorgánicas no deseadas como hierro y manganeso disueltos.
- Remoción de amoníaco en aguas residuales.
- Remoción de bióxido de carbono para reducir la corrosión e interferencia con el ablandamiento de cal carbonato.
- Remoción del ácido sulfhídrico para eliminar olores, así como disminuir la corrosión de los metales y la interferencia con la cloración.
- Remoción de metano para prevenir incendios y explosiones
- Remoción de sustancias volátiles tóxicas.
- Remoción de aceites y otras sustancias volátiles similares productoras de olores y sabores, desprendidas por algas y otros microorganismos.

En la tabla 4.12 se presenta algunos ejemplos de la transferencia de gases en el agua y la aplicación de estos en el tratamiento de agua.

Tabla 4.12 Aplicaciones de la transferencia de gases en agua.

EJEMPLOS	OBJETIVOS DEL TRATAMIENTO DE AGUA
Absorción de gases	
O ₂	Oxidación de Fe ⁺² , Mn ⁺² , S ⁻² , destratificación de lagos.
O ₃	Desinfección, remoción de color, oxidación de compuestos orgánicos selectos
Cl ₂	Desinfección, oxidación de Fe ⁺² , Mn ⁺² H ₂ S
ClO ₂	Desinfección
CO ₂	Control de pH
SO ₂	Decloración
NH ₃	Formación de cloraminas para desinfección
STRIPPING	
CO ₂	Control de corrosión
O ₂	Control de corrosión
H ₂ S	Control de corrosión
NH ₃	Remoción de nutrientes
Orgánicos volátiles (CH ₄ , CHCl ₃ , C ₂ HCl ₃)	Control de olor, remoción de carcinogénicos potenciales

FUENTE: Montgomery, Waste Treatment Principles and Desing, 1985.

La aeración es solo una de las formas de intercambio de gases. Existen otras en las cuales el agua se encuentra expuesta no al aire natural, si no a:

- un gas específico
- al aire sobrecargado con un gas específico
- al aire o gas, incluyendo mezclas aire- gas, a presiones superiores o inferiores a la atmosférica y posiblemente a altas o bajas temperaturas.

Cuando un gas se pone en contacto con la superficie de un líquido, algunas de las moléculas del gas que chocan con la superficie del líquido se disolverán. Estas moléculas de gas disueltas continuarán en movimiento en el estado disuelto, volviendo algunas a la superficie y pasando de nuevo al estado gaseoso, estableciéndose así un equilibrio.

Las ecuaciones que relacionan las concentraciones de equilibrio entre dos fases generalmente son complicadas, sin embargo, en los casos que incluyen fluidos ideales en fases gaseosa y líquida, se conocen algunas relaciones fundamentales, establecidas por las leyes de Henry, Raoult y Dalton

4.5.2.1 Ley de Henry

La ley de Henry establece que para soluciones diluidas en equilibrio, la concentración de un gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial de este gas en la fase vapor con la cual la disolución está en contacto. Si la concentración de saturación del gas en la solución se representa por C_s y la presión parcial del gas por P , la ley de Henry tiene la forma:

$$C_s = (K_H)P$$

En donde K_H es la constante de proporcionalidad, es función de la naturaleza del gas y el líquido y generalmente aumenta al aumentar la temperatura.

4.5.2.2 Ley de Raoult

Cuando la fase líquida es ideal, es válida la ley de Raoult

$$P_{A,i} = (x_A) P_A$$

En la cual $P_{A,i}$ es la presión parcial de equilibrio del componente A en la fase de vapor que se encuentra sobre la fase líquida, x_A es la fracción molar de A en la

fase líquida y P_A es la presión de vapor de A, como gas puro, a la temperatura de equilibrio.

4.5.2.3 Ley de Dalton

Cuando la fase gaseosa es ideal se cumple la ley de Dalton:

$$P_{A,i} = (y_A) P$$

Donde y_A es la fracción molar de A en la fase gaseosa y P es la presión total del sistema. Cuando las fases son ideales, las ecuaciones de la ley de Raoult y ley de Dalton se pueden combinar para obtener una relación entre los términos de X_A , Y_A es decir:

$$(y_A) P = (x_A) P_A$$

Los conceptos básicos comunes a todos los sistemas que se relacionan con la distribución de un componente entre dos fases y que describen la transferencia de masa son:

-Cuando un sistema se encuentra en equilibrio, no hay transferencia neta de masa entre las fases.

-Cuando un sistema no se encuentra en equilibrio el componente o componentes del sistema se transfieren de tal manera que hacen que la composición del sistema se acerque al equilibrio, si se deja transcurrir el tiempo suficiente, el sistema finalmente alcanzará el equilibrio (Reynolds 1982).

4.5.2.4 Teoría de las dos resistencias

En los procesos dinámicos, según la teoría de Whitman y Lewis, la transferencia de materia entre las dos fases, líquida y gaseosa, tiene lugar a través de dos películas situadas a ambos lados de la interfase, de acuerdo con los esquemas presentados en la Figura 4.9

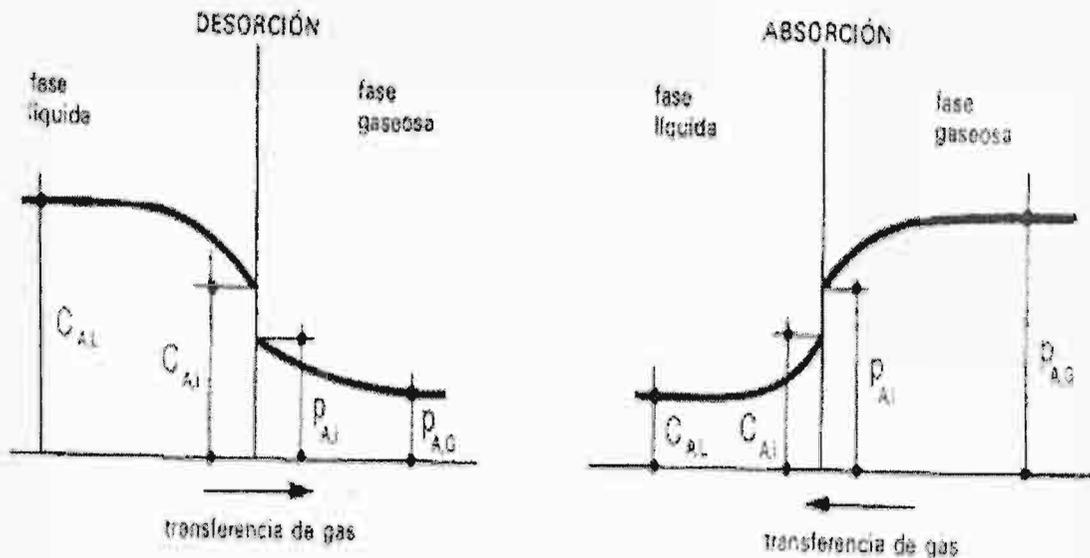


Figura 4.9 Representación esquemática de los potenciales y concentraciones en la interfase líquido- gas en los procesos desorción y absorción

Lewis y Whitman (1924) desarrollaron ecuaciones para la tasa de transferencia controlada por la resistencia de la película del gas así como por la tasa de transferencia controlada por la resistencia de la película líquida.

La teoría utiliza dos suposiciones principales: la rapidez de transferencia de masa entre las dos fases está controlada por la rapidez de difusión a través de las fases que se encuentran en ambos lados de la interfase y que no hay ninguna resistencia a la transferencia a través de la interfase.

La transferencia del componente A de la fase gaseosa a la líquida se puede observar con un gradiente de presión parcial de la composición global gaseosa, P_{AG} , a la composición interfacial del gas, P_{AI} y un gradiente de concentración en el líquido, de C_{AL} . Si no existe resistencia alguna en la superficie interfacial P_{AI} y C_{AI} son condiciones de equilibrio; estos son los valores de la concentración que se obtendrían si las dos fases hubieran estado en contacto durante un período infinito de tiempo. Las concentraciones P_{AI} y C_{AI} se encuentran involucradas por medio de relaciones termodinámicas (Reynolds 1982).

La presión parcial interfacial, P_{Ai} , puede ser menor, igual o mayor que C_{Ai} dependiendo de las condiciones de equilibrio a la temperatura y presión del sistema.

Cuando la transferencia se realiza de la fase líquida a la gaseosa, C_{AL} será mayor que C_{Ai} y P_{Ai} será mayor que P_{AG} .

C_{AL} y P_{AG} son la concentración y la presión de gas en las fases líquidas y gaseosa, respectivamente, C_{Ai} y P_{Ai} son las mismas pero en la interfase. Sólo pueden medirse C_{AL} y P_{AG} .

Pueden escribirse, en régimen permanente, designando por N el flujo de gas transferido y en ausencia de acumulación en la interfase.

$$N = K_L(C_{AL} - C_{Ai}) = K_g(P_{Ai} - P_{AG})$$

En el caso de la desorción, la concentración en la interfase C_{Ai} debe mantenerse en un valor inferior a la concentración residual C_{AL} deseada.

La diferencia de concentraciones $C_{AL} - C_{Ai}$ es asimilable a una diferencia de potencial bajo el efecto de la cual se efectúa la transferencia del gas; $1/K$ puede considerarse, en este efecto, como una resistencia a la transferencia.

El mismo razonamiento es aplicable al caso de la desorción. Conviene entonces, en régimen dinámico, definir dos magnitudes que son el número de unidades de transferencia NUT y la altura equivalente a una unidad de transferencia HUT.

Si bien la noción de número de unidades de transferencia es general, la altura unitaria de transferencia sólo se aplica a los sistemas de contacto continuo, en los cuales las dos fases circulan a contracorriente (Reynolds 1982).

4.5.3 Absorción y Desorción

La absorción de gases del aire tales como O_2 y CO_2 presenta un caso especial de transferencia de gases en el tratamiento del agua. Esos sistemas se basan sobre la presión parcial del ambiente. Consecuentemente, el costo del suministro del gas es pequeño y por eso no requiere reciclado de gases.

Debido a sus rápidas reacciones de hidrólisis, el amoníaco, dióxido de azufre y cloro son altamente solubles en el agua. El SO_2 es un caso especial ya que la hidrólisis puede mejorar la absorción directamente por el incremento del coeficiente de transferencia de masa. La absorción de esos gases en los sistemas de difusión de gases es eficiente a causa de las bajas concentraciones del gas difundido.

Por otra parte el oxígeno puro y el ozono son menos solubles en el agua y requieren instalaciones de transferencia de gases altamente eficientes. El oxígeno puro está incluido en esta categoría debido a su alto costo de producción.

La absorción de CO_2 y O_2 representa un caso especial de la absorción del gas por lo que estos pueden ser aplicados como gases puros o como mezcla de ambos. La absorción de CO_2 y O_2 del aire puede ser diseñado como un sistema de gas en líquido o de líquido en gas. Los sistemas de líquido en gas como las torres empacadas, torres a contra corriente pueden ser diseñadas para eficiencias de transferencia mucho más altas que a aquellos sistemas de aire en agua. Esto es debido principalmente a la diferencia en el área interfacial que proveen las torres empacadas.

A menudo la desorción de orgánicos volátiles puede requerir un sistema más eficiente tales como torres empacadas o columnas de plato. Los sistemas de gas en líquidos pueden ser usados para la desorción de orgánicos volátiles, en donde la volatilidad es bastante alta. Los dos factores principales que controlan la selección del proceso de desorción son el grado deseado de remoción y la constante de Henry, cuando las remociones requeridas son menores del 90%,

incluyen los sistemas de rociado y aeración por difusión donde la aeración mecánica puede ser económicamente atractiva.

El porcentaje de remoción requerido de orgánicos volátiles tales como el cloroformo será determinado por los sistemas de regulación de la calidad del agua potable. Los sistemas de gas en líquido en el tratamiento del agua no son fácilmente escalados sobre pruebas piloto.

4.5.3.1 Coeficientes de transferencia de masa

Los modelos teóricos no han sido exitosos en la predicción de los coeficientes de transferencia de masa en la fase líquida, K_L , excepto bajo condiciones de flujo laminar. Así, en flujo turbulento se requiere hacerlo experimentalmente. Una situación similar se da para la predicción del coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa K_G . Cuando no se pueden obtener datos experimentales, se pueden usar correlaciones de transferencia de masa desarrolladas para muchos mecanismos de contacto gas-líquido comúnmente usados en el tratamiento del agua.

Para muchos problemas de gas líquido en el tratamiento del agua, la resistencia en la fase líquida controla la velocidad de transferencia de masa. Típicamente, en ausencia de reacción química, el valor de K_L está en el rango de $10^{-4} - 10^{-1}$ m/seg en mecanismos comunes de contacto gas- líquido tales como: torres empacadas, aireación por difusión y sistemas de aeración por difusión agitadas mecánicamente. Esto contrasta con valores de K_L reportados para sistemas de aguas naturales (ríos, lagos y océanos) rangos de 10^{-7} m/seg para transferencia de masa de compuestos orgánicos de bajo peso molecular en agua tranquilas de 7×10^{-5} m/seg para reaeración en ríos altamente turbulentos.

4.5.3.2 Transferencia de gases con reacción química

Diversos gases comúnmente usados en el tratamiento de agua principalmente el cloro, dióxido de carbono y ozono, sufren reacciones de hidrólisis o reaccionan rápidamente con otros iones presentes en el agua. El incremento en la velocidad de transferencia de masa puede ser calculada por el diseño del proceso del equipo de adsorción. La magnitud de este incremento depende de varios factores como el tipo de reacción química (reversible o irreversible) orden de reacción, concentración de los reactantes y la constante de difusión molecular de soluto.

Muchas combinaciones de reacciones son posibles, las reacciones químicas para gases usadas en el tratamiento de aguas son clasificadas en dos categorías, reacciones irreversibles de primer orden y reacciones reversibles instantáneas. Considerar el primer caso, una reacción irreversible de primer orden en la fase del agua, con velocidad constante K_L , como la que se muestra en la reacción del SO_2 en el agua.



4.5.3.3 Sistemas de contacto gas-líquido

Una gran variedad de procesos de transferencia de gas son usados en el tratamiento del agua, estos pueden ser clasificados como de gas en agua o de agua en aire. Para muchas aplicaciones de transferencia de gases en el tratamiento del agua, tales como desorción de contaminantes volátiles o adición de algún gas puede ser usado en uno o más procesos. Los costos de operación son factores determinantes en la selección del proceso. El costo de estos procesos esta estrechamente relacionado con la eficiencia de la transferencia de masa. La pobre eficiencia de transferencia de masa. El costo de operación es primeramente una función de la hidráulica del proceso y el método de dispersión del gas.

La excepción de esta generalización es la adición de gases reactivos tales como el cloro, y el ozono. Aquí el costo principal es el mismo químico.

Otras consideraciones importantes en la selección del proceso para una aplicación específica es la limitante de la más alta eficiencia de transferencia que puede económicamente ser llevada a cabo por el proceso.

Los aeradores de cascada comerciales no tienen eficiencias mayores del 50 – 60 % de remoción de cloroformo. Dos tipos de aplicaciones de transferencia de gas en el tratamiento del agua ilustran los principales procesos de selección:

- 1.- Absorción de oxígeno y CO_2 y gases reactivos como Cl_2 y O_3
- 2.- Desorción de compuestos volátiles.

4.5.3.4 Equipos de transferencia de masa

Las operaciones de transferencia de masa se realizan generalmente en torres diseñadas para proporcionar un contacto íntimo a las dos fases, ese equipo se puede clasificar en cuatro tipos generales, de acuerdo con el método utilizado para producir el contacto interfase.

-Torres de atomización

Consisten en cámaras grandes abiertas a través de las cuales fluye la fase gaseosa y dentro de las cuales se introduce el líquido por medio de boquillas u otros medios de atomización. El funcionamiento de estos equipos es el siguiente, se introduce el líquido en forma de atomización, cayendo a causa de la gravedad, cuyo sentido es opuesto al de la corriente de gas ascendente. La boquilla de atomización está diseñada para subdividir al líquido en un gran número de pequeñas gotas. Para una rapidez dada de flujo de líquido, las gotas más pequeñas proveen una mayor área de contacto interfase a través de la cual se transfiere la masa. La distancia que recorre la gota es su caída, determina el tiempo de contacto, a su vez, influye en la cantidad de masa transferida entre las dos fases en contacto continuo. Las torres de atomización se utilizan en la

transferencia de masa de los gases altamente solubles en los cuales la resistencia de la fase gaseosa generalmente controla la rapidez de transferencia de masa.

-Torres de burbujas

El principio inverso de las torres de atomización es el de la torre de burbujas, en el cual el gas se dispersa en la fase líquida en forma de pequeñas burbujas. Las burbujitas proporcionan el área grande interfase de contacto que necesita.

La transferencia tiene lugar, tanto durante la formación de burbujas como durante el ascenso de las mismas a través del líquido. Las burbujas en movimiento reducen la resistencia de la fase líquida. Las torres de burbujas se utilizan con sistemas en los que la fase líquida controla la rapidez de transferencia de masa, esto es, la absorción de gases relativamente insolubles como el CO_2 , O_3 y O_2 . Este principio se utiliza en los tanques de oxidación de las aguas residuales.

-Torres empacadas

Constan de un contacto continuo entre la corriente de dos fases no miscibles. Dichas torres son columnas verticales que se han empacado con material de relleno. Se utiliza una gran variedad de materiales de relleno desde cerámica, especialmente diseñada para este propósito, hasta pedazos de roca. El líquido se distribuye sobre el material de relleno y desciende por la superficie de este en forma de películas delgadas o corrientes subdivididas. El gas generalmente fluye hacia arriba, en sentido opuesto al líquido descendiente. Ambas fases se encuentran bien agitadas. Esta clase de equipo se pueden utilizar en sistemas gas-líquido, en los cuales cualquiera de las resistencias de las fases ejerce el control o en las que ambas resistencias son importantes.

-Torres de placas

Tanto la placa de burbujas como las torres de placa de cedazo se utilizan regularmente en la industria y representan los mecanismos combinados de transferencia que se observan en las torres de atomización y de burbujas. En cada una de las placas se forman burbujas de gas en la parte inferior de un estanque líquido, obligando al gas a pasar por pequeños orificios perforados en la placa o bajo tapas perforadas sumergidas en el líquido. La transferencia de masa interfase ocurre durante la formación de burbujas así como cuando las burbujas ascienden a través del estanque del líquido agitado. La transferencia adicional de masa tiene un lugar por encima del estanque del líquido a causa del exceso de atomización producido por el mezclado activo del líquido y el gas que se encuentran sobre la placa. Dichas placas se encuentran colocadas una sobre otra formando una cubierta cilíndrica. El líquido fluye de manera descendente, atravesando en primer lugar, la placa superior y después la inferior.

-Aeradores a presión

Estos aparatos se utilizan, generalmente, para la desferrización de aguas de origen profundo. La torre de oxigenación cerrada lleva un lecho de lava volcánica soportado por un falso fondo. El agua, a la presión de impulsión del bombeo, alimenta a un mezclador que recibe aire comprimido. La mezcla agua-aire se envía a la base del lecho de relleno. El exceso de aire eventual se evacua a la atmósfera a través de una válvula. El agua se recoge en la parte superior de la columna.

4.5.4 Mecanismo de remoción y recuperación de sulfuros en la etapa de pelambre en efluentes del proceso de curtido.

Los procesos de curtido , vegetal o al cromo, utilizados en la elaboración de los distintos tipos de cueros, tienen una serie de operaciones comunes conocidas como "Ribera" ; entre las que se encuentra el "Pelambre". Este proceso emplea un gran volumen de agua y la descarga de sus efluentes representa el mayor aporte de carga orgánica. Además de la presencia de sulfuro y cal, el efluente tiene un elevado pH (11 a 12).

Generalmente el proceso del pelambre se realiza con una solución de sulfuro de sodio, generando un efluente con alta concentración de sulfuros. Dada la toxicidad del mismo, como gas o disuelto en agua, se imponen severas exigencias y controles para su descarga; por lo que es necesario un acondicionamiento previo a su eliminación.

Los procesos utilizados en la actualidad están fundados en fenómenos químicos como los son la oxidación o precipitación o bien por procesos físicos, mediante operaciones de desorción absorción.

El sistema de tratamiento para la remoción y recuperación de sulfuros consiste en una desorción- absorción, este tratamiento permite realizar la remoción mediante el desplazamiento del H_2S y este es capturado en una solución alcalina dando origen al producto final como sulfuro de sodio.

Las etapas para realizar la remoción de sulfuros son dos:

a) Remoción

En esta etapa se realiza una acidificación del efluente del pelambre para desplazar el equilibrio a sulfhídrico disuelto, con temperatura controlada de forma que la solución se sobresature con el consiguiente desprendimiento de sulfhídrico. Este proceso se lleva a cabo en una columna que debe estar completamente sellada evitando fugas del gas sulfhídrico, la columna debe estar operando en condiciones

aerobias, de tal forma que debe contener un difusor que permita controlar la alimentación del aire, a esta etapa se le conoce como desorción.

b) Recuperación

El gas desprendido es capturado en una columna que contiene una solución alcalina de esta manera se recupera los sulfuros que fueron utilizados en la etapa del pelambre de tal forma que puedan reutilizarse en el mismo proceso.

4.6. Bases teóricas del proceso de precipitación

La precipitación química es un proceso que consiste en la adición de reactivos con el propósito de que reaccionen con compuestos solubles específicos, en los residuos líquidos, para formar compuestos en forma precipitable.

Se aplica para remover:

-Fosfato disuelto, el cual puede ser reducido hasta 1 mg/L con alumbre, sales de hierro y algunos polímeros.

-Parte de calcio, magnesio, sílice o fluoruro son eliminados con cal.

-Algunos metales pesados.

4.6.1 Fundamentos y aplicación

La precipitación se produce de acuerdo con leyes químicas que rigen los pesos de combinación de los reactivos y sus productos de solubilidad. Es posible determinar si la especie se encuentra en solución o en forma precipitada, comparando el producto de sus concentraciones molares $[A^+][B^-]$ con el producto de solubilidad K_{so} , cuando el producto de las concentraciones es mayor que el producto de solubilidad ($[A^+][B^-] > K_{so}$), la solución está sobresaturada y se espera que precipite.

Los contaminantes pueden ser removidos de la masa de agua por precipitación directa o cuando sustituyen iones de tamaño similar en cristales ya formados (reemplazamiento) o en formación (coprecipitación). En la remoción de contaminantes, son de importancia particular la formación de carbonatos ($SrCO_3$,

CdCO₃), de fosfatos (FePO₄·2H₂O), de sulfuros (ZnS, PbS), de hidróxidos (Fe(OH)₃) y de óxidos (MnO₂) [Garrote 1995].

La precipitación difiere de la coagulación en que la primera separa compuestos disueltos y la segunda es para material coloidal.

La precipitación de los hidróxidos metálicos es función de la concentración del ión metálico y del pH. En general, a medida que el pH aumenta, la solubilidad del hidróxido metálico disminuye, como se observa en la Fig. 4.10.

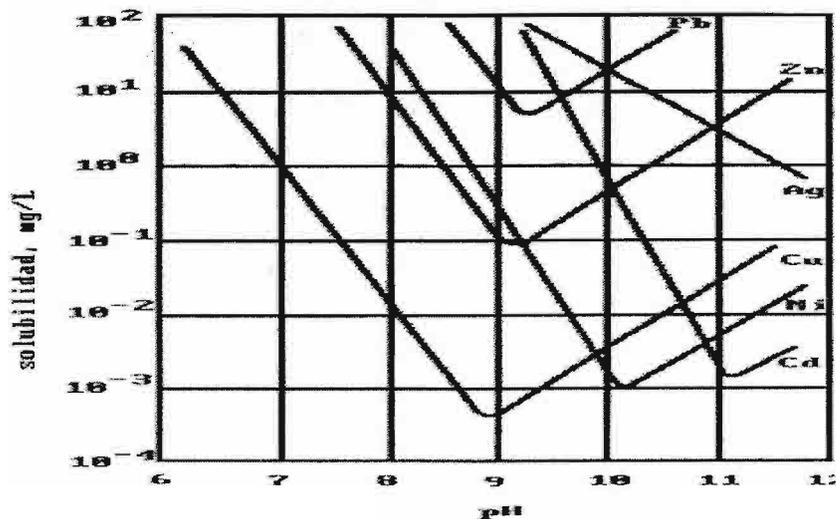


Figura 4.10 Solubilidad de los hidróxidos metálicos en función del pH.

FUENTE: Eckenfelder 1989

Los elementos en trazas pueden ser precipitados o coprecipitados en la forma de hidróxidos o carbonatos insolubles en el agua con cal o sosa. De esta forma, se remueven Cd, Pb, Hg, Zn, Fe(III), Mn(IV), Ag, Cr(III), Ni y Co del agua residual. Así mismo, diversos metales pesados pueden precipitar al utilizar sales de hierro y de aluminio. En contraste, cuando se encuentran combinados con una molécula orgánica (acomplejados), la precipitación se inhibe o se limita. Los agentes acomplejados más comunes son amonio, cianuro y EDTA.

Debido a la gran diversidad de constituyentes de los residuos líquidos y al efecto que tienen sobre el proceso de precipitación, se requiere realizar "pruebas de

jarras” que permitan determinar, de manera rápida, la dosis óptima de precipitante, pH óptimo y la sedimentación de los precipitados.

Un proceso típico de precipitación química consta de un dosificador del reactivo, un tanque de reacción con agitador mecánico y un sedimentador. El tamaño de las unidades está en función del caudal y de las velocidades de reacción y sedimentación de los precipitados, estas últimas se determinan mediante la “prueba de jarras”.

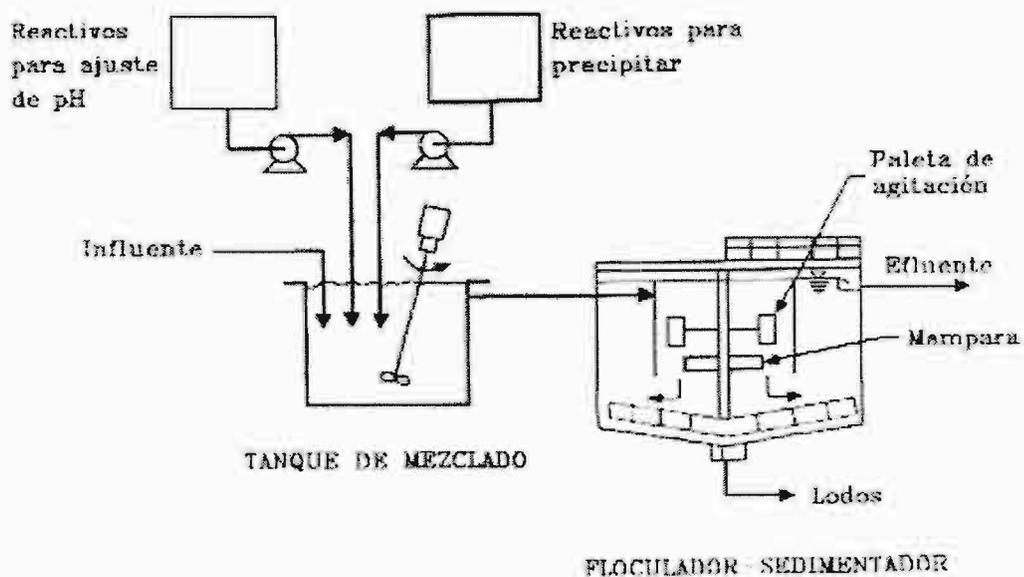


Figura 4.11 Proceso típico de precipitación química. FUENTE: Eckenfelder 1989.

Para la selección del reactivo (sosa o cal) del proceso se deben tomar en cuenta los siguientes aspectos.

La sosa aunque es más cara que la cal, se maneja y alimenta con equipos simple de bombas centrífugas. Por otra parte, el precipitado producido decanta a una menor velocidad que los precipitados de cal, esto implica un mayor volumen del sedimentador.

La cal aunque es más barata, debe ser acondicionada en tanque de agitación y ser alimentada por bomba de desplazamiento positivo, para evitar taponamiento en las líneas y válvulas de conducción.

Debido a que las variaciones del pH del influente alteran la eficiencia del proceso, comúnmente se requiere acondicionarlo en tanques de neutralización con objeto de mantenerlo en el valor óptimo y evitar incrementar la dosis de reactivo.

Cuando existen agentes acomplejantes como cianuro, amonio y EDTA, que inhiban las reacciones de precipitación, se requiere eliminarlos del influente. El amonio puede desorberse con aire, el cianuro oxidarse químicamente y el EDTA precipita como ácido libre a valores bajos de pH (Freeman 1989).

Los procesos de precipitación producen un lodo húmedo el cual se considera un residuo peligroso y deberá tener un procesamiento antes de realizar su disposición. En algunos casos, existe la posibilidad de recuperar el material de este lodo. Sin embargo, frecuentemente materiales que no son de interés también precipitan y complican la recuperación de material (Shuckrow *et al.*, 1982).

4.6.2 Mecanismo para la remoción y recuperación del Cromo trivalente en efluentes del proceso de curtido

El Cromo es un metal con características anfótericas. Su hidrólisis con el aumento del pH ha sido estudiada. Los resultados indican que las especies más importantes son Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ y $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. En el diagrama Eh-pH para las especies del cromo en solución acuosa (Figura 4.12), se observa que la forma predominante del Cromo trivalente a un pH menor que 3 es Cr^{3+} . La especie $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ se forma en un intervalo muy estrecho de pH, entre 6.27 y 6.84. Entre pH 7 y 11, la forma predominante es $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y la solubilidad del hidróxido es mínima. A mayores valores de pH se forma $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ y aumenta la solubilidad del Cromo. No se han encontrado evidencias de la ocurrencia de complejo polinucleares del tipo $\text{Cr}_m(\text{OH})_n^{3m-n}$. Los sulfuros y los carbonatos del cromo son inestables. Todo esto indica que los reactivos precipitantes más factibles para la remoción del cromo trivalente son los hidróxidos, pero para la precipitación también pueden ser utilizados otros agentes alcalinos, como por ejemplo los carbonatos. Los

hidróxidos que han encontrado mayor aplicación en la práctica son NaOH y Ca(OH)₂. De los carbonatos, por su alta solubilidad y fácil manejo, el Na₂CO₃ presenta mayor interés (Mijaylova 2003).

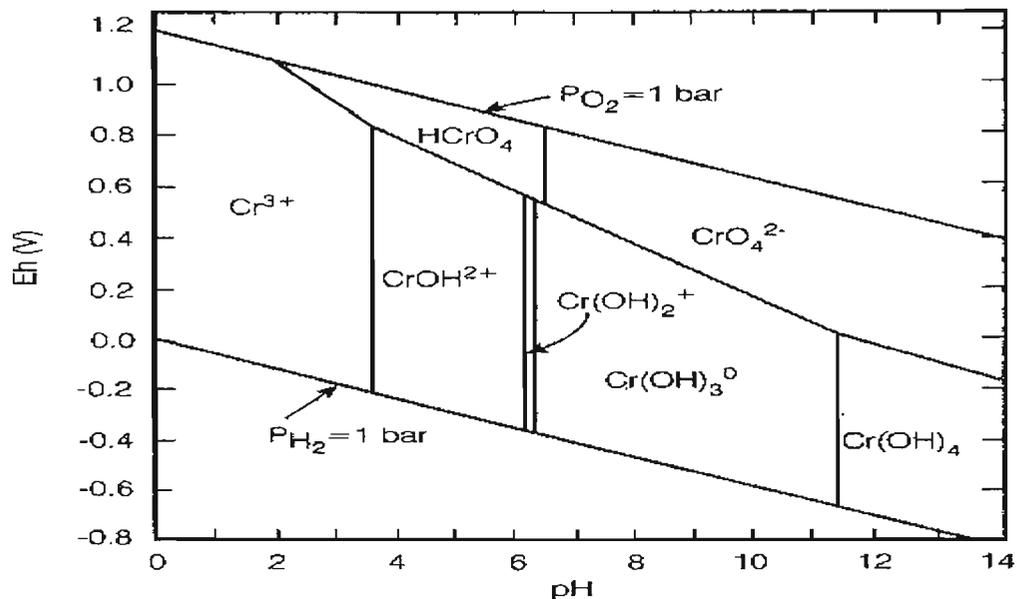


Figura 4.12 Diagrama Eh – pH para las especies del Cromo en solución acuosa.

Considerando que el cromo trivalente presente en las aguas residuales por tratar es generalmente un sulfato, las reacciones con los tres reactivos precipitantes serán:



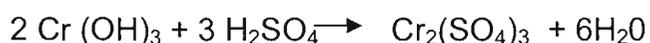
A un pH 7 a 8, la concentración Cr³⁺ es alrededor de 10⁻⁹ a 10⁻¹² mol/L. De esta manera, es posible alcanzar una alta eficiencia de remoción utilizando el método de precipitación de Cr³⁺. De las ecuaciones se puede calcular estequiométricamente que para la precipitación del Cr³⁺ con NaOH se necesita una dosis específica de 2.31 g NaOH por g Cr³⁺. En la precipitación se forma 1.98

g de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ por 1 g de Cr^{3+} . El Na_2SO_4 , también formado en la reacción, es soluble y queda en la fase líquida.

Igualmente se puede calcular que para la precipitación del Cr^{3+} con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se necesita una dosis específica de 2.13 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / g Cr^{3+} . En la precipitación se forma la misma cantidad de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que en el caso anterior, de 1.98 g de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ por 1 g de Cr^{3+} . En la reacción con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se forma también CaSO_4 cuya solubilidad en agua a una temperatura de 20°C es de 2.58 g/L. De la reacción se puede calcular que la producción del CaSO_4 es de 3.92 g por 1 g de Cr^{3+} . Esto significa que en la precipitación de Cr^{3+} en concentraciones mayores de 0.658 g/L se llegaría a sobresaturación de la solución con CaSO_4 y su precipitación junto con la del $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La formación de dos tipos de precipitados, en el caso de aplicar cal como reactivo químico, implica la formación de mayores cantidades de lodo en el proceso.

Para la precipitación de 1 g de Cr^{3+} con Na_2CO_3 estequiométricamente se necesitan 3.06 g de este reactivo. Al igual que con los reactivos anteriores, se forma 1.98 g de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ por 1 g de Cr^{3+} . También se forma Na_2SO_4 , como en el caso con el NaOH . El tratamiento con carbonato de sodio, a diferencia de la cal e hidróxido de sodio, provoca formación de CO_2 , lo cual dificulta la separación del precipitado por sedimentación.

Utilizando las propiedades del cromo, la recuperación del Cr^{3+} del precipitado se puede realizar mediante acidificación. La aplicación de H_2SO_4 permite obtener un sulfato de cromo según la reacción:



Para fines de recuperación del Cr^{3+} del precipitado, la presencia de CaSO_4 , en el caso de precipitación con cal, no perjudica el proceso ya que este queda insoluble en la acidificación.

CAPITULO 5 MARCO LEGAL

5.1 Introducción

La normatividad ambiental que regula al Sector Curtidor en materia de agua ha evolucionado con el paso del tiempo, adecuándose a nuevas necesidades y exigencias nacionales e internacionales.

En nuestro país, el origen de toda legislación es la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos. Es ahí donde inicialmente se contempla la protección y el cuidado de nuestro entorno. Surge posteriormente la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, (LGEEPA) motivada por la necesidad de distribuir competencias entre las diferentes instancias de gobierno, establecer sanciones e incentivos económicos para los legislados y por otra parte, atendiendo a la necesidad que nace de la competencia, debido al intercambio económico con otros países.

En orden jerárquico les siguen las disposiciones emitidas por la Ley de Aguas Nacionales y su Reglamento, para luego dar paso a las Normas Oficiales Mexicanas (NOM's), que son emitidas para regular situaciones específicas en materia ambiental. En el caso de las descargas de aguas residuales provenientes de tenerías vertidas a cuerpos de agua y bienes nacionales, se aplica la NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de calidad para las descargas de aguas residuales municipales e industriales a cuerpos receptores. Esta norma tiene como objetivo proteger la calidad de las aguas nacionales y posibilitar su uso benéfico. La calidad requerida está en función de los tipos de cuerpos receptores: superficiales continentales, marinos interiores y territoriales, y suelo. Se fijan los límites máximos permisibles para contaminantes básicos, patógenos, tóxicos y conservativos. La norma puede ser complementada con condiciones particulares de descarga. Los parámetros adicionales estarán en función de los usos del agua y la capacidad de asimilación y dilución del cuerpo receptor.

Se establece que el cumplimiento de la norma será por etapas, para descargas municipales en función del tamaño de la población; para las descargas industriales en función de la carga y la concentración de contaminantes.

Para el control y tratamiento de las descargas a los sistemas de alcantarillado urbano municipal se aplica la NOM-002-SEMARNAT-1996. Su objetivo es el control de los contaminantes convencionales y no convencionales, para proteger la infraestructura del alcantarillado, los sistemas de tratamiento y abatir los costos de la depuración de las aguas residuales municipales.

Para el reuso en servicio al público de las aguas residuales tratadas se aplica la NOM-003-SEMARNAT-1997. El objetivo de esta Norma es proteger la salud de los usuarios de las aguas tratadas y al medio ambiente por los efectos negativos que pueden ser ocasionados por el reuso, con o sin contacto directo.

Esas normas toman en cuenta la eficiencia de remoción de contaminantes por los procesos de tratamiento y la disponibilidad de recursos humanos y tecnológicos.

5.2 Desarrollo del marco legal

El origen de toda normatividad y legislación mexicana en materia de agua tiene sus bases en la CONSTITUCIÓN POLÍTICA DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS, la cuál contempla en su artículo 25 que se apoyará e impulsará bajo criterios de equidad social y productividad a las empresas de los sectores social y privado de la economía sujetándolos a las modalidades que dicte el interés público en beneficio general de los recursos productivos, cuidando su conservación y el medio ambiente. Siguiendo en el mismo orden de jerarquía es de interés el artículo 27 el cual establece que todas las aguas comprendidas dentro del territorio nacional le corresponden a la nación, y tienen la facultad de transmitir el dominio de ellas a los particulares, vigilar su uso adecuado, su protección y preservación. De esta manera el cuidado de este recurso es de observancia general en toda la república mexicana, aunque cada estado y municipio a su vez tiene la facultad de adoptar su régimen interior tal y como lo indica el artículo 115,

en el cuál se manifiesta que los municipios tendrán a su cargo la prestación del servicio público de agua potable, drenaje, alcantarillado, tratamiento y disposición de sus aguas residuales, además de mencionar que los municipios pueden celebrar convenios con el Estado para que se haga cargo de algunas funciones relativas con la administración de sus contribuciones.

De la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos surge La LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLÓGICO Y PROTECCIÓN AL AMBIENTE como nivel jerárquico legal de observancia general para todo los niveles de gobierno, como se hace mención en el artículo 4 de la presente Ley asignando a cada uno de ellos (federal, estatal y municipal) sus facultades y atribuciones correspondientes.

En lo que a las facultades del municipio se refiere, este tiene la obligación de aplicar las disposiciones jurídicas en materia de prevención y control de la contaminación de las aguas que se descarguen en los sistemas de drenaje y alcantarillado de los centros de población, conforme a la legislación local. Por su parte la Federación podrá suscribir convenios o acuerdos de coordinación con los Estados y éstos a su vez con los Municipios para asumir ciertas funciones, referidas en la Ley.

Con la finalidad de garantizar la sustentabilidad de los recursos naturales como es el agua la Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales emitirá Normas Oficiales Mexicanas en materia ambiental siendo estas de cumplimiento obligatorio en todo el territorio nacional, en las cuales se establecerán los límites máximos permisibles, parámetros y especificaciones que deberán observarse en el desarrollo de las actividades económicas, en el uso y destino de bienes, en insumos y en procesos.

Las descargas de agua residuales provenientes de usos industriales que descarguen en los sistemas de drenaje y alcantarillado de las poblaciones deben reunir las condiciones necesarias para prevenir la contaminación de los cuerpos receptores y el deterioro del entorno, a su vez las aguas provenientes de los sistemas de drenaje y alcantarillado podrán reutilizarse en la industria siempre y cuando cumplan con la normatividad mexicana vigente en materia de agua.

5.3 Límites de descarga de contaminantes

En la ciudad de León Guanajuato, el organismo operador del agua es el Sistema de Agua Potable y Alcantarillado de León (SAPAL), aplica un reglamento local en materia de descargas de agua residual a las industrias y comercios que vierten sus descargas a la red de drenaje municipal.

Para fines comparativos entre las exigencias marcadas para una descarga a un cuerpo receptor o bien nacional y las que se señalan a las descargas vertidas en la red de drenaje municipal, se presenta el siguiente cuadro comparativo entre los parámetros que exige dicho reglamento y los estipulados en la NOM-001-SEMARNAT- 1996 (Ver tabla 5.1).

Tabla 5.1 Comparación de los límites máximos permisibles exigidos por la NÓM-001, CNA y SAPAL

Parámetro	NOM-001		
	CNA	SAPAL	SEMARNAT-1996
Temperatura (°C)	40	40	40
pH (unidades)	5 a 10	6 a 10	
Materia Flotante	-	Ausente	
Sólidos Sedimentables (ml/L)		10	2
Sólidos Suspendidos Tot. (mg/L)	150	350	125
Demanda Bioquímica de Oxígeno (mg/L)	150	350	150
Sustancias Activas Azul Metileno (mg/L)		15	NA
Conductividad eléctrica (microhoms/cm)		5000	NA
Nitrógeno Total (mg/L)	40	42	60
Fósforo Total (mg/L)	20	21	30
Cloruros (mg/L)		70	NA
Arsénico (mg/L)	0.2	0.7	0.4
Cadmio (mg/L)	0.2	0.7	0.4
Cobre (mg/L)	4	15	6
Cromo Total (mg/L)	1	NA	1.5
Cromo Hexavalente (mg/L)	NA	0.5	NA
Mercurio (mg/L)	0.01	0.015	0.02
Níquel (mg/L)	2	6	4
Plomo (mg/L)	0.5	1.5	1
Zinc (mg/L)	10	9	20
Cianuros (mg/L)	1	1.5	3
Sulfuros (mg/L)		1	NA
Grasas y aceites	15	100	
Coliformes fecales	10000/NMP		

CAPÍTULO 6 METODOLOGÍA

Para la realización de este estudio se utilizaron los efluentes de los procesos de pelambre y curtido de una tenería localizada en la Cd. de León, Guanajuato, la cual realiza el proceso de transformación de las pieles con curtido al cromo y tiene una producción semanal de 468 ton de pieles. Inicialmente se realizó la caracterización de las aguas residuales generadas en los principales procesos de producción y de la descarga final de la empresa. Esto permitió hacer un análisis comparativo de los parámetros de calidad del agua y establecer los niveles de concentración de los contaminantes específicos para los efluentes de interés en este estudio. La primera etapa del trabajo experimental consistió en la aplicación del tratamiento propuesto para la remoción y recuperación de los sulfuros en el efluente del pelambre. En una segunda etapa se evaluaron tres agentes precipitantes para la remoción y recuperación del cromo en el efluente del proceso de curtido. A continuación se presentan los detalles de la metodología, el diseño y las instalaciones experimentales.

6.1 Muestreo y análisis físico-químico de los efluentes de la tenería

Para la caracterización de los principales efluentes en la tenería modelo se realizó un muestreo de 24 horas. Se tomaron muestras simples de todas las descargas intermitentes de los tambores, formando una muestra compuesta por efluente. Las muestras se transportaron al laboratorio del IMTA donde se analizaron los parámetros de SST, DQO, SAAM, Cromo trivalente, pH y conductividad (ver tabla 7.1 caracterización de los efluentes del proceso de curtido). Las determinaciones analíticas se realizaron de acuerdo al *Standar Methods*, estos métodos de prueba se presentan en el Anexo número 2.

Durante el trabajo experimental se realizaron seis muestreos de los efluentes del pelambre y curtido. Se formaron muestras compuestas de 60 litros por efluente, las cuales fueron analizadas con los parámetros SST DQO Cromo trivalente y sulfuros. Con estas muestras se llevaron a cabo los experimentos de remoción de sulfuro y cromo.

6.2 Pruebas de tratabilidad para la remoción y recuperación de sulfuros

Las pruebas se realizaron con agua residual de seis diferentes lotes de las descargas del proceso de pelambre. Las muestras se transportaban, desde la industria hasta el laboratorio, en tambos de 60 L y se guardaban en el cuarto frío. Cada lote se caracterizó por separado con los parámetros: Sulfuros, SST, SSV, Grasas y aceites, pH y conductividad. La cantidad de muestra necesaria para cada prueba es de 4- 5 L, la muestra era extraída del cuarto frío de 1-2 horas antes del experimento para alcanzar la temperatura ambiente. Se tomaba muestra inicial para la determinación de sulfuros, SST, SSV, y DQO; se medía el pH , y la temperatura. Después se aplicaba el tratamiento que consistía en acidificación, desorción del H₂S con aeración y sedimentación. El gas H₂S se captaba en una solución de NaOH 10 N contenido en una columna de acrílico. Al final del proceso se evaluó los mismos parámetros para determinar los porcentajes de remoción y recuperación de los sulfuros.

6.2.1 Instalación experimental

El trabajo se realizó en una instalación experimental que consiste en una columna de desorción y una torre de absorción (Figura 6.1). La columna de desorción consistió en una torre de vidrio de 50 cm de largo con un diámetro interno de 10 cm, contenía además un par de difusores en la parte baja de la misma, en la parte inferior de la columna tenía forma cónica para acumular los lodos formados en el tratamiento, el volumen de esta columna fué de 6 litros (ver imágenes 6.1 – 6.3). La acidificación se realizó inyectando ácido sulfúrico concentrado bajo presión por un tubo de vidrio que llegaba hasta la parte inferior de la columna. La aeración se hizo inyectando aire bajo presión a través de difusores ubicados a 2 cm de la zona cónica. La columna tenía tres muestreadores a diferente altura (Imagen 6.4 y 6.5). El gas (H₂S) salía de la parte superior de la columna y se conecto hacia la torre que contenía el absorber (Imagen 6.6 y 6.7), la columna de absorción fue elaborada de acrílico con una altura de 1m y un diámetro de 8.8 cm, en esta columna se depositó 5 litros de una solución de NaOH 10 N.

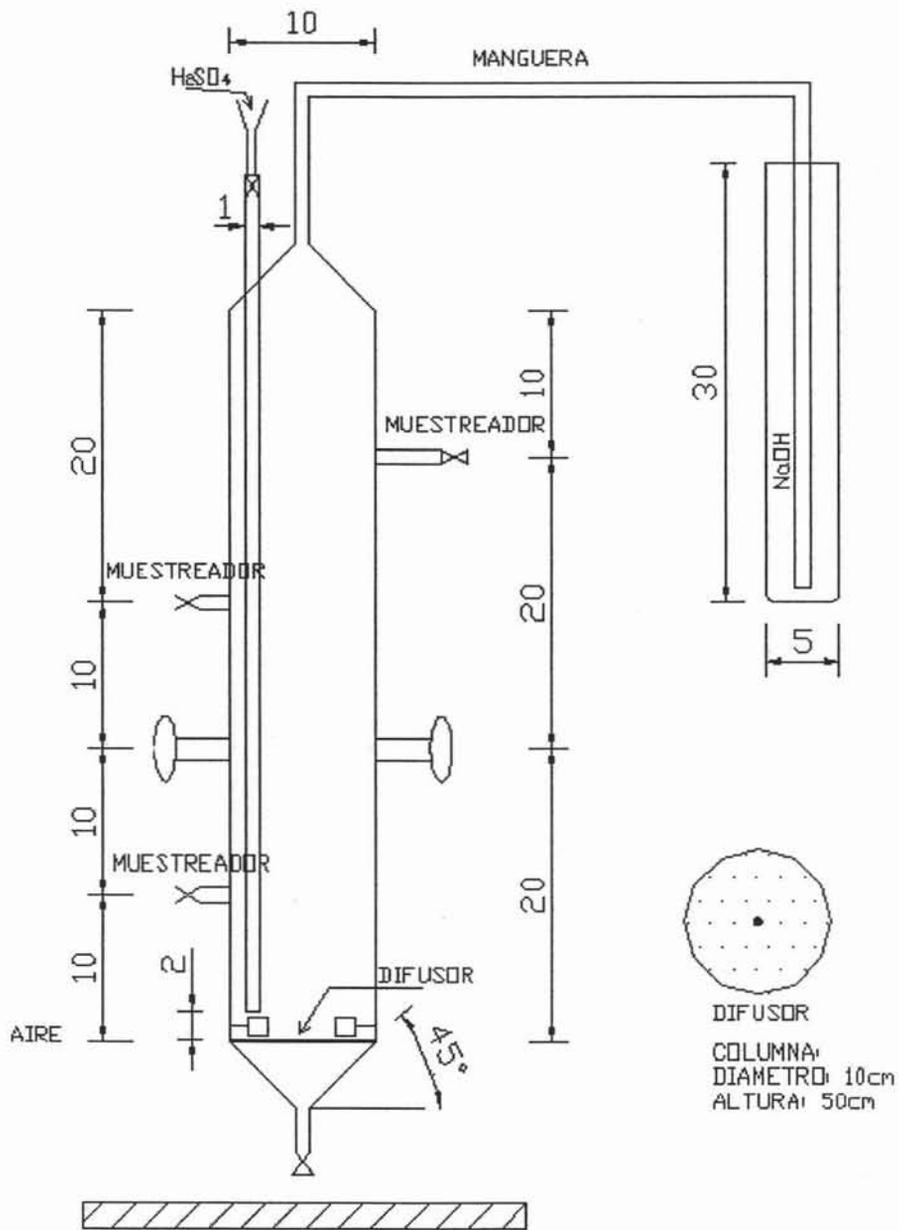


Figura 6.1 Diagrama columna desorción

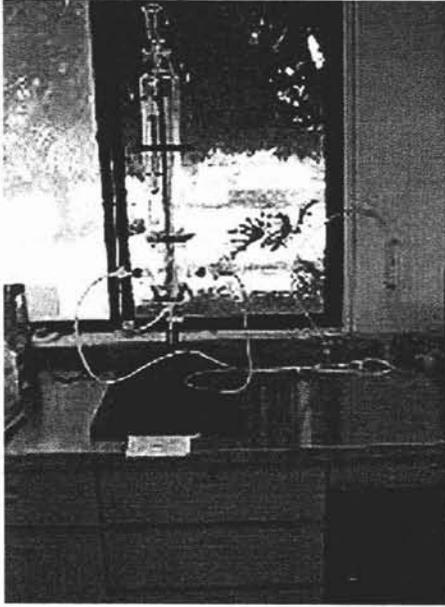


Imagen 6.1 Columna desorción

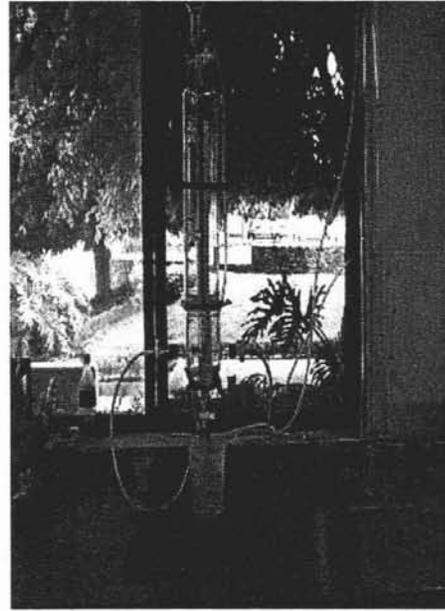


Imagen 6.2 Columna desorción y torre de absorción

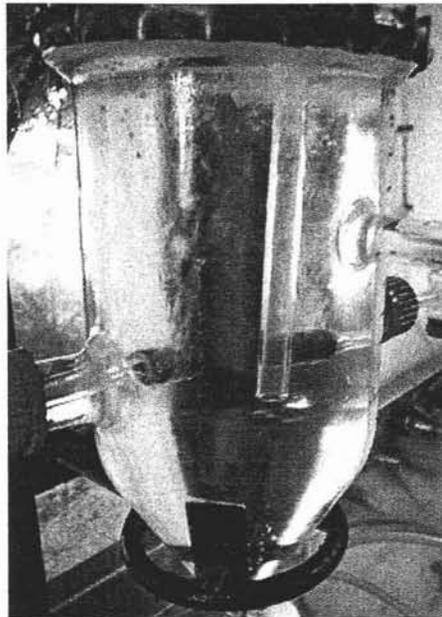


Imagen 6.3 Difusores de vidrio poro fino

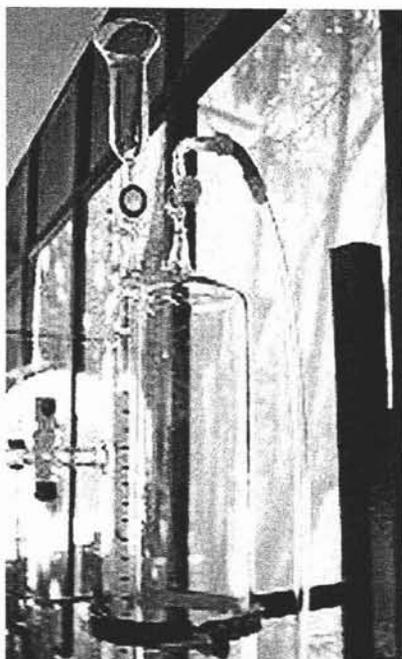


Imagen 6.4 Ducto de alimentación

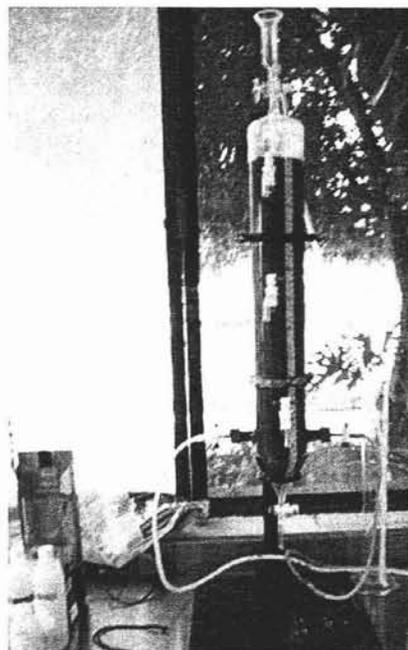


Imagen 6.5 Alimentación columna



Imagen 6.6 Columna de absorción

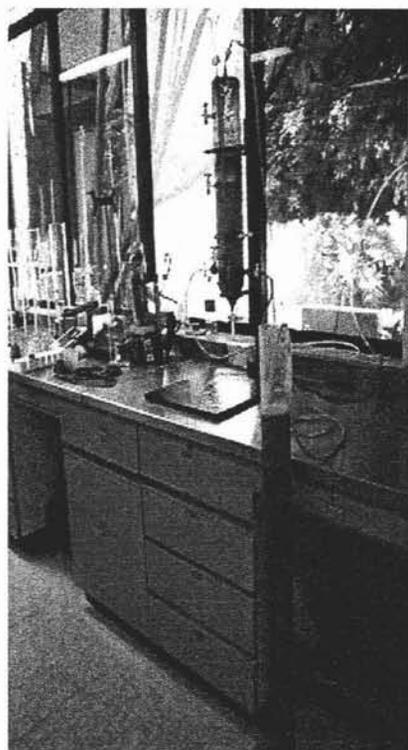


Imagen 6.7 Sistema desorción – absorción

6.2.2 Procedimiento y diseño experimental

Los experimentos se realizaron en forma intermitente. Primero se cargo el reactor con una cantidad de 3.5 litros de agua residual, se conecto la aeración durante 2-3 minutos para homogenizar el contenido, después se realizó la acidificación con H_2SO_4 hasta el pH deseado. Este proceso se realizó en un período de 5 a 20 min y sin aeración ya que la reacción durante la acidificación provocaba fuertes desprendimientos de gas y formación de espuma. La mayor cantidad de espuma se formó a valores de pH entre 8 y 9. Una vez obtenido un valor de pH menor de 8, la acidificación se podía realizar más rápido, sin problemas de exceso de espuma y se podía conectar la aeración. El flujo de aire se ajustaba para los valores de 33, 105 y 200 mL/min en un periodo de 1 a 3 horas. Después de concluir el tiempo de aeración se dejaba sedimentar la muestra. Se tomo muestra del sobrenadante después de 1 hora de sedimentación y se cuantificaba la cantidad de lodo acumulado. En pruebas preliminares se determinaron las cantidades del ácido para lograr diferentes valores del pH, se definió la manera de realizar la acidificación y determinar la cantidad del agua para procesar en cada experimento.

Se tomaron muestras a diferentes alturas de la columna para determinar las concentraciones de DQO, SST y sulfuros evaluando así la homogenización en la fase de aeración (cantidad de aire mínima necesaria) y definiendo el intervalo del tiempo de sedimentación.

Para realizar el análisis de la efectividad del tratamiento con respecto a la remoción no sólo de los sulfuros, sino que también de la DQO y de los SST, se aplicó un diseño experimental factorial 3^3 aleatorizado, tres variables en tres niveles (Tabla 6.1).

Tabla 6.1 Factores y niveles de variación

pH (unidades)	1	3	5
Flujo aire (ml/min)	33	105	200
Tiempo aeración (hr)	1	2	3

Las variables del proceso fueron: pH después de la acidificación (1,3 y 5), tiempo de aeración (1,2 y 3 horas), cantidad de aire (33, 105 y 200 ml/min). Las cantidades de aire utilizadas en la desorción son equivalentes a las siguientes intensidades de aeración de 0.22, 0.70 y 1.33 $\text{m}^3.\text{m}^2.\text{h}^{-1}$. La matriz del diseño experimental se presenta en la Tabla 6.2

Tabla 6. 2 Matriz de condiciones de operación columna desorción

No. . Experim	Tiempo aeración (h)	pH (unidades)	Flujo aire (mL/min)
1	1	5	33
2	1	3	33
3	1	1	33
4	2	5	33
5	2	3	33
6	2	1	33
7	3	5	33
8	3	3	33
9	3	1	33
10	1	5	105
11	1	3	105
12	1	1	105
13	2	5	105
14	2	3	105
15	2	1	105
16	3	5	105
17	3	3	105
18	3	1	105
19	1	5	200
20	1	3	200
21	1	1	200
22	2	5	200
23	2	3	200
24	2	1	200
25	3	5	200
26	3	3	200
27	3	1	200

Los parámetros de respuesta se basaron en la remoción de sulfuros, DQO y SST. Una vez completado el trabajo experimental se realizó el análisis de varianza ANOVA y se obtuvieron las superficies de respuesta así como las correlaciones entre los parámetros y las ecuaciones para la estimación de la remoción. Se utilizó el software STATISTICA (StatSoft).

El gas de sulfuro de hidrógeno desprendido en el tratamiento por acidificación y desorción se conducía hacia la columna donde sería absorbido por la solución concentrada de NaOH. En el absorber se determinaba la concentración de los sulfuros capturados, lo cual permitió realizar los balances de masa y determinar la efectividad de su recuperación.

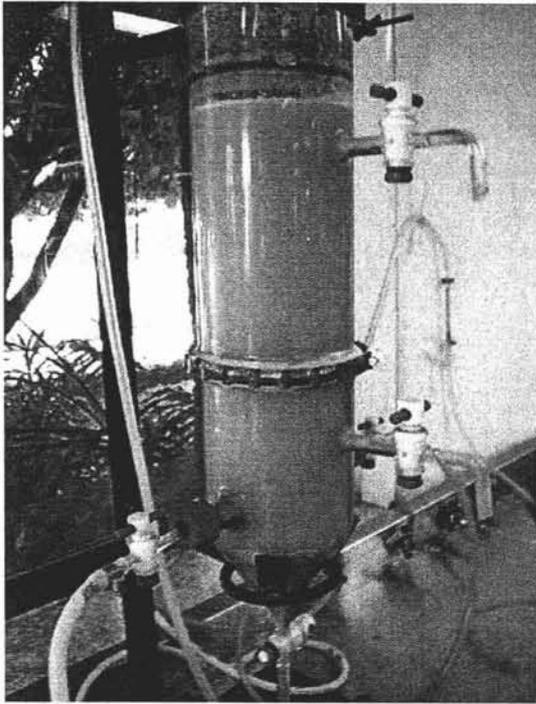


Imagen 6.8 Inicio Acidificación- Aeración

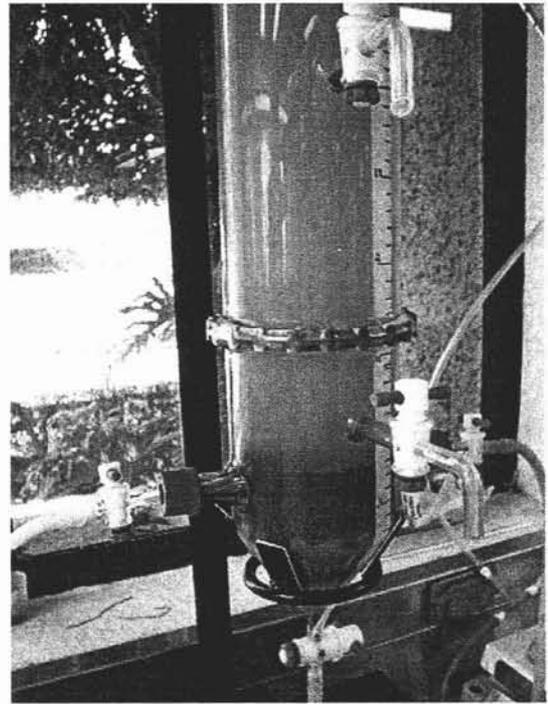


Imagen 6.9 Acidificación pH alto aeración baja

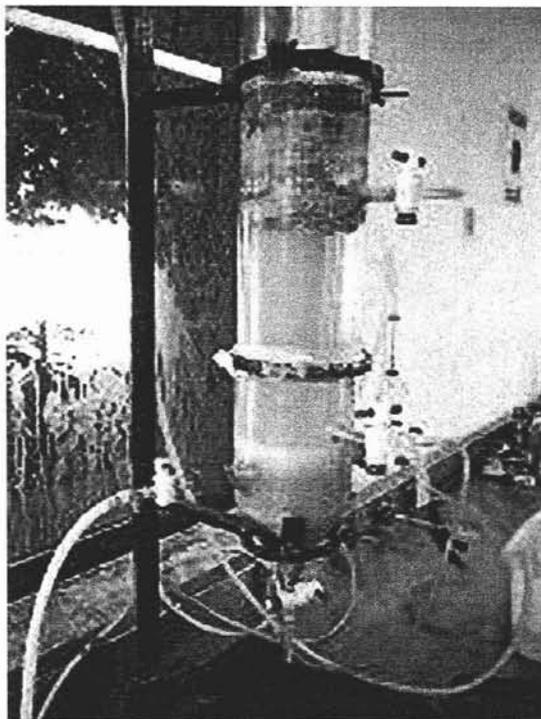


Imagen 6.10 Acidificación pH bajos aeración alta

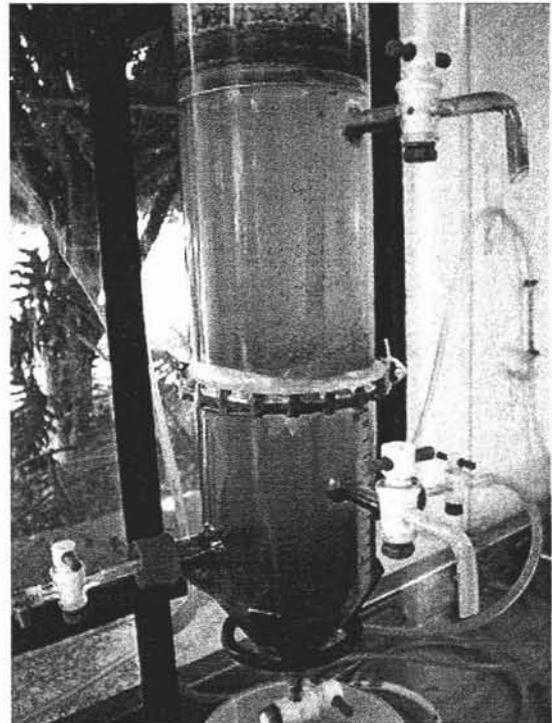


Imagen 6.11 pH medios aeración media

En la imagen 6.12 se puede apreciar la diferencia en la apariencia del agua cruda de sulfuros y del agua que fue tratada por el proceso de desorción.

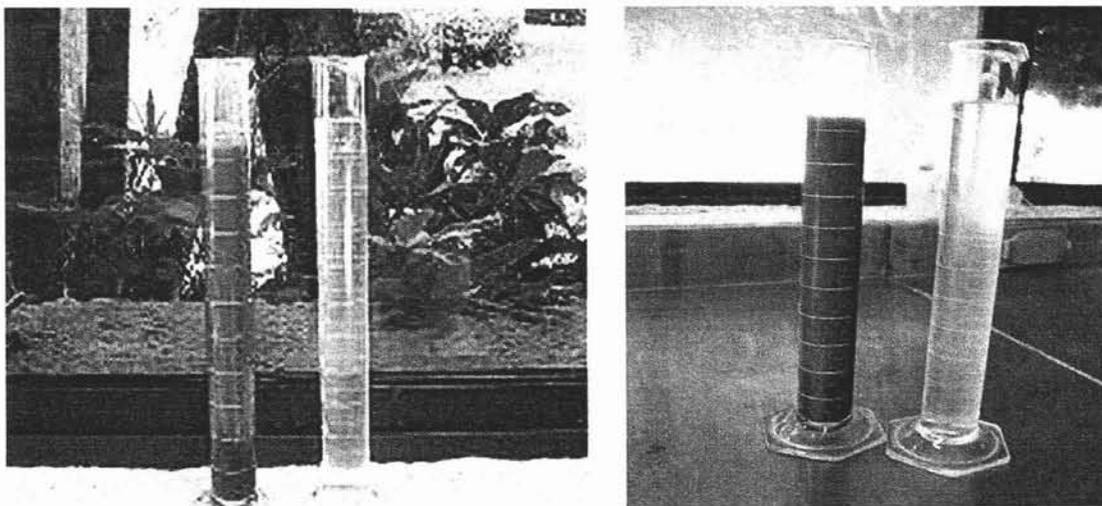


Imagen 6.12 Comparación agua cruda y agua tratada

6.3 Pruebas en laboratorio para la remoción y recuperación del cromo trivalente

Mediante realización de pruebas en jarras, utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH y Na_2CO_3 como agentes precipitantes, se definieron tiempos de contacto, dosis necesarias, y pH óptimos para la realización del proceso de precipitación, la formación y la sedimentabilidad del precipitado, así como las dosis del H_2SO_4 para el proceso de acidificación. Las pruebas en jarras para determinación del mejor reactivo químico precipitante, las mejores dosis y pH para la remoción del cromo trivalente se realizaron con agua residual de diferentes lotes de las descargas del proceso de curtido. Las muestras se transportaban desde la industria hasta el laboratorio en tambos de 60 litros y se conservaron en refrigeración. Cada lote se caracterizó por separado con los parámetros de: Cromo trivalente, SST, SSV, DQO, pH, conductividad y SDT. Antes de realizar el experimento, la muestra era extraída del cuarto frío de 1 a 2 horas antes de ejecutar el experimento para alcanzar la temperatura ambiente y así proceder a las respectivas determinaciones analíticas. Se tomó muestra al inicio de las operaciones para realizar la caracterización inicial del agua. Después se realizó la prueba de precipitación, se dejó sedimentar y se procedió a tomar las muestras para análisis físico-químico, se removió el sobrenadante y con el sedimento se realizó la prueba de acidificación para la solubilización del cromo, convirtiéndolo en un producto líquido apto para su reutilización en el proceso de curtido. En el producto líquido se determinaron Cr^{+3} , DQO, SST, SDT y pH. En pruebas preliminares se determinaron las dosis mínimas de los reactivos químicos a la cual empieza la precipitación en el agua problema, las cantidades necesarias para alcanzar valores de pH desde 6.5 hasta 12 y las mejores condiciones de mezclado.

6.3.1 Equipo, materiales y reactivos químicos

Se utilizó un aparato de agitación de 6 plazas marca Phipps&Bird, modelo 7790-400, vasos de precipitado de 1 L de volumen, potenciómetro, termómetro, balanza analítica, pipetas y material para preparación de soluciones. Los compuestos precipitantes fueron $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH y Na_2CO_3 , marca Baker. Los reactivos se adicionaban en forma de soluciones al 10 %.

6.3.2 Procedimiento y diseño experimental

Con base en pruebas preliminares se definieron los intervalos de dosis de cada reactivo para obtener diferentes valores de pH, así como las condiciones del mezclado: mezcla rápida a 300 r.p.m durante 5 minutos y mezcla lenta a 30 r.p.m durante 25 minutos. El pH en la mezcla lenta se estabiliza en 20 min. El período de sedimentación, antes de la toma de muestra para determinación de la concentración del cromo en el sobrenadante, se estableció en 30 min.

Las pruebas de tratabilidad se realizaron en dos etapas:

a) Etapa I *Precipitación -Remoción del cromo*

Mediante precipitación química con la dosificación de los diferentes agentes precipitantes se separa el cromo de la muestra, dando origen a la formación de dos fases: el clarificado y el precipitado que contiene el cromo.

b) Etapa II *Acidificación -Recuperación del cromo*

Después de remover el sobrenadante se procedió a la acidificación del precipitado mediante la dosificación con H_2SO_4 concentrado.

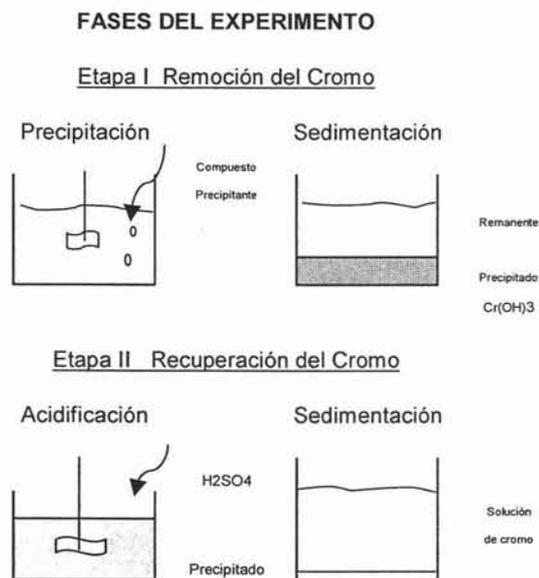


Figura 6.2 Fases del experimento en la remoción y recuperación del cromo

Para las pruebas de precipitación se aplicó un diseño factorial de dos factores : Reactivo químico y dosis. El primero se hizo en tres niveles Ca(OH)_2 , NaOH y Na_2CO_3 y el segundo en seis . Las condiciones del mezclado se conservaron iguales en todas las pruebas. Durante el mezclado se controlaban los cambios de pH. Posterior al mezclado se realizaba la sedimentación, en esta etapa se cuantificó el precipitado formado. Una vez terminado el proceso de sedimentación, se tomaba muestra del sobrenadante para la determinación de los parámetros de respuesta: Cromo trivalente, DQO, SST, SSV, SDT. Se medían también el pH y la conductividad. Todas las pruebas se realizaron por duplicado. Con los resultados obtenidos se determinaron las remociones de los respectivos contaminantes obtenidos en el proceso de precipitación – sedimentación.

Después de terminada la prueba de precipitación-sedimentación (imagen 6.13), se extraía todo el sobrenadante de las jarras (imagen 6.14) y se realizaba la prueba de acidificación del precipitado (imagen 6.15). En esta etapa se realizó una mezcla rápida (300 r.p.m) dosificando el H_2SO_4 y registrando para cada volumen agregado el valor de pH obtenido. Finalmente, después de la acidificación , se dejó que la solución sedimentara, se registro la cantidad de sedimento formado (imagen 6.16) (en los casos cuando este se formaba) y se tomó muestra del producto final para su análisis.

En las siguiente imágenes se muestran las diferentes etapas del experimento que permitieron la remoción y recuperación del Cr^{3+} .

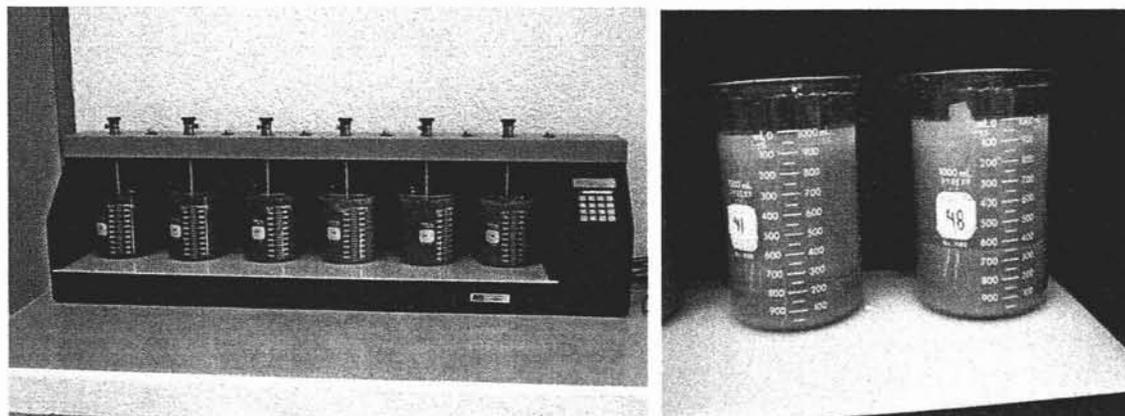


Imagen 6.13 Mezclado y sedimentación precipitante.

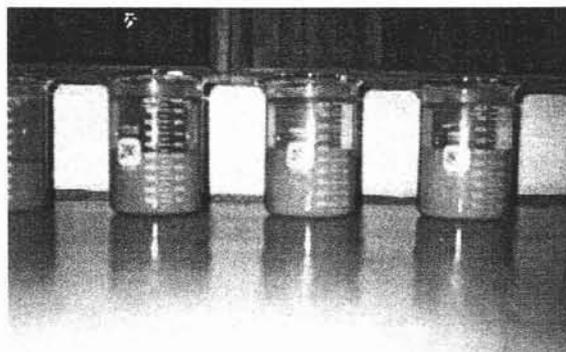


Imagen 6.14 Separación de fases

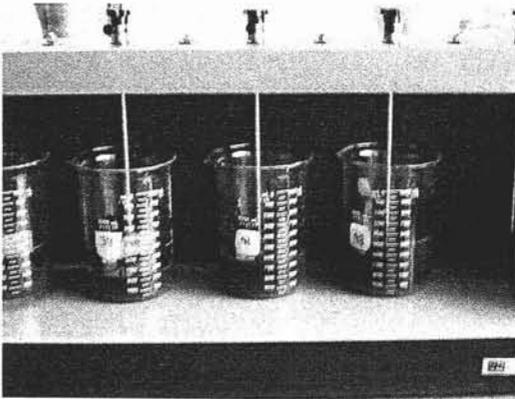


Imagen 6.15 Acidificación del precipitado

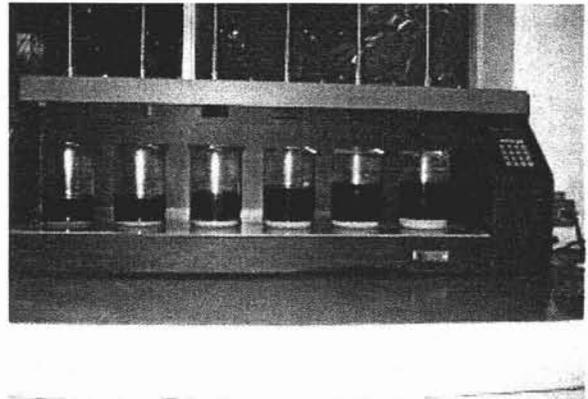


Imagen 6.16 Separación de fases

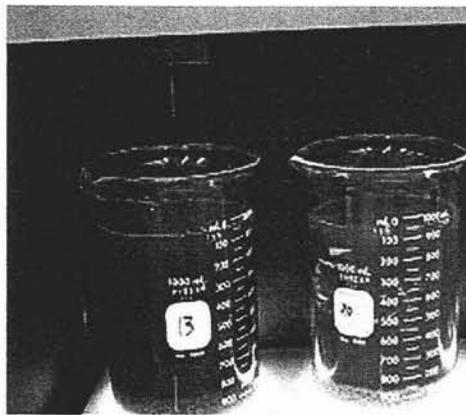


Imagen 6.17 Recuperación del Como trivalente

CAPITULO 7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización de las aguas residuales de la tenería modelo

Los resultados obtenidos en la caracterización físico-química de los diferentes efluentes de la tenería modelo se presentan en la Tabla 7.1.

Se observa un alto contenido de sólidos suspendidos totales en la etapa del curtido y pelambre. Para la DQO los mayores valores se presentan en la etapa del remojo, esto es debido a que en esta etapa se realiza la limpieza de la piel y se desprenden los compuestos con los que fue preservada la misma, originando una carga orgánica alta. El contenido del cromo trivalente presenta una mayor concentración en la etapa del curtido, es en esta etapa es en donde se utilizan sales de cromo para realizar el curtido de la piel, en el caso del sodio como es de esperarse los mayores valores se encuentran en la primera etapa dado que la piel estaba conservada con cloruro de sodio. En el caso de las grasas y aceites la mayor concentración se tiene en la etapa de pelambre, en esta etapa al eliminar el pelo de la piel se realiza también una extracción de la grasa de la misma. Otra característica importante que se puede observar son los diferentes valores de pH para cada uno de los efluentes, es que se encuentran en niveles alcalinos para las etapas del remojo desencalado y pelambre hasta niveles muy ácidos como lo es en la etapa de curtido.

Tabla 7.1 Caracterización de los efluentes del proceso de curtido

Parámetros	Remojo	Desencalado	Pelambre	Curtido	Descarga
PH	9.11	8.81	12.65	4.11	8.56
Temperatura (°C)	26.9	26.8	27	27	26.8
Conductividad (S/cm)	0.648	0.435	0.241	0.774	0.375
Sólidos Sedimentables (mL /L)	1.5	70	16	90	120
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	2,080	1,816	2,900	3,800	11,460
Sólidos Suspendidos Volátiles (mg/L)	1,520	1,060	1,700	1,450	5,260
Grasas y aceites (mg/L)	243	199	328	112	17
DQO (mg/L)	7,962	5,125	4,209	3,752	2,471
Cromo Trivalente (mg/L)	0.13	1.13	0.46	1,428	915
Sodio (mg/L)	17,484	3,297	3,418	2,1835	9,510
SAAM (mg/L)	4.47	1.99	1.30	35.64	2.59

Los valores de las concentraciones en la DQO y de los SST obtenidas en la caracterización inicial para el efluente del pelambre (Tabla 7.1) muestra concentraciones menores que en la caracterización de los lotes utilizados para la experimentación en el efluente de pelambre para la recuperación y remoción de los sulfuros (Tabla 7.2), esto es debido a que en la caracterización inicial el muestreo se realizó incluyendo las aguas de enjuague del tambor realizándose de dos a tres enjuagues, lo que provocó una disminución en la concentración de estos parámetros, para las pruebas experimentales del efluente de pelambre se utilizaron descargas de aguas residuales directas del tambor sin incluir los enjuagues, de ahí que en la Tabla 7.2 presente concentraciones mucho mayores. En la Tabla 7.2 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de los diferentes lotes del efluente del pelambre utilizados en el trabajo experimental para el estudio del proceso de remoción y recuperación de los sulfuros.

Como puede observarse existen diferencias en las concentraciones de sulfuros para los diferentes lotes de muestras encontrándose valores de 2,500 a 9,000 mg/L en el caso de la DQO presenta valores en un rango de 21,000 hasta 87,000 p.p.m y para los SST se encuentran de 5,000 hasta 21,000 p.p.m, los altos contenidos de materia orgánica es debido a que al eliminar el pelo de la piel se extrae también la endodermis que esta formada por proteínas y grasa esto provoca un aumento en el material orgánico.

Cabe hacer mención que en el período de muestreo la tenería realizó cambios en la obtención de sus pieles ya que utilizaron pieles de exportación, esto provocó cambios en las caracterizaciones de las diferentes muestras.

Tabla 7.2 Características físico químicas del agua residual proveniente del proceso de pelambre

Parámetro	Número de muestra						Promedio
	1	2	3	4	5	6	
pH (unidades)	12.77	12.87	12.82	12.73	12.44	12.8	12.7
DQO (mg/L)	20,745	64,196	67,500	87,083	21,667	68,750	54,990
SST (mg/L)	4,910	12,,970	13,020	21,290	11,280	18,530	13,666
SSV (mg/L)	2,260	2970	3,090	4,090	4,020	3,520	3,325
Sulfuros (mg/L)	2,466	3,647	8,993	5,798	4,589	5,073	5,094

Las características físico-químicas de los diferentes lotes del proceso de curtido, utilizados en las pruebas de remoción y recuperación de cromo, se presentan en la Tabla 7.3

El agua residual modelo durante la experimentación presentó valores de DQO en el rango de 15,000 a 22,000 mg/L , en el caso de los SST se encuentra en el orden de 2,000-5,300 mg/L, para el metal cromo hay una variación de concentraciones de 2,300 a 4,000 mg/l , obteniéndose las concentraciones mayores en el lote número seis.

La caracterización inicial para la etapa de curtido presenta valores de concentraciones menores en la DQO, SST y Cromo trivalente, como se explico anteriormente, esto se debe a que la muestra incluía agua de los enjuagues de los tambores, por lo que la dilución de este efluente generó concentraciones menores que de la muestra utilizada para la parte experimental en la remoción y recuperación del cromo.

Tabla 7.3 Características físico químicas del efluente del proceso de curtido

Parámetro	Número de Lote						Promedios
	1	2	3	4	5	6	
PH	4.95	4.9	4.81	4.97	4.91	4.86	5
Temperatura (°C)	22	20	22	20	23	23	22
Conductividad (ms/cm)	184	184	177	191	162	176	179
DQO (mg/l)	16,933	12,825	14,100	15,325	14,375	22,075	15,939
SST (mg/L)	2,415	2,150	4,190	4,760	3,405	5,310	3,705
SSV (mg/L)	1,515	1,290	2,787	2,665	1,480	4,055	2,299
SDT (mg/L)	92	92	89	96	82	89	90
Cromo ⁺³ (mg/L)	3,539	2,931	2,340	4,096	2,701	4,037	3,274

Debido a la gran diversidad de contaminantes se puede determinar la importancia de dar tratamiento a estos efluentes con el fin de tratar contaminantes específicos. Para este proyecto se trabajo únicamente con los efluentes del pelambre y curtido con el fin de recuperar compuestos químicos que puedan ser nuevamente utilizados en el proceso.

7.2 Remoción y recuperación de sulfuros en el efluente de pelambre

Una alternativa de remoción de los sulfuros es la acidificación, seguida por la desorción del H_2S y su posterior absorción en $NaOH$, formándose una solución concentrada de Na_2S la cual puede ser utilizada en el mismo proceso de producción.

7.2.1 Tratamiento del efluente de pelambre mediante acidificación-desorción-sedimentación.

Durante el tratamiento por acidificación-desorción-sedimentación se medía el pH y la temperatura, tomando las lecturas al inicio y al término de cada experimento. De igual manera, se cuantificó la cantidad de ácido sulfúrico requerido para llegar a los niveles de pH establecidos por el diseño experimental y se determinó la cantidad de sedimento al final del proceso en cada experimento. Los resultados se presentan en la Tabla 7.4

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Tabla 7.4 Condiciones de operación, cantidades de ácido utilizado y sedimento formado

No. Exprim.	pH _{oper} - pH _{final}	Vol ácido (mL)	Vol. Sedim. (L)	Temp agua To/Tf (° C)	Temp amb. To/Tf (° C)	TRH (h)	Flujo aire (mL/min)
1	5.25 - 5.38	55	0.75	25/26	24/25	1	33
2	2.62 - 2.92	60	0.60	24/25	20/21	1	33
3	1.15 - 1.30	80	1.00	24/28	20/21	1	33
4	4.94 - 4.48	54	1.10	25/26	22/21	2	33
5	2.32 - 2.00	59	1.00	26/26	23/24	2	33
6	1.35 - 1.34	33	0.45	24/25	24/22	2	33
7	4.83 -5.50	49	0.10	24/26	20/21	3	33
8	3.14 - 3.12	54	1.00	25/26	24/25	3	33
9	1.35 - 1.51	95	0.75	24/25	22/23	3	33
10	5.22 - 5.52	49	1.70	25/25	21/21	1	105
11	2.70 - 2.50	59	0.65	23/24	20/21	1	105
12	1.00 - 0.71	95	0.60	24/24	21/22	1	105
13	4.50 - 4.86	51	1.50	23/25	20/21	2	105
14	2.82 - 2.85	55	0.85	24/25	20/20	2	105
15	1.40 - 1.46	40	0.35	25/25	21/21	2	105
16	5.10 - 4.22	20	0.60	25/26	24/25	3	105
17	3.00 - 3.05	20	0.33	24/25	24/25	3	105
18	2.08 - 1.90	43	0.30	24/28	26/27	3	105
19	5.20 - 4.95	21	0.70	25/26	23/25	1	200
20	3.36 - 2.74	23	0.25	26/26	25/26	1	200
21	1.22 - 1.26	44	0.41	24/25	26/27	1	200
22	4.37 - 4.53	29	0.40	24/26	21/24	2	200
23	2.75 - 3.25	32	1.00	23/24	21/22	2	200
24	2.00 - 2.12	39	1.50	24/24	23/21	2	200
25	5.32 - 5.06	23	0.35	23/25	19/23	3	200
26	2.65 - 2.45	36	0.90	22/25	20/24	3	200
27	1.83 - 1.90	45	0.40	24/22	22/21	3	200

Las concentraciones de los parámetros sulfuros DQO y SST obtenidos en el efluente tratado se presentan en la Tabla 7.5

Para determinar la constante de transferencia de masa en la columna debe considerarse todas las reacciones químicas en la desorción. Debido a ello, la determinación de K_L en estas condiciones es muy complejo. Por lo anterior se recomienda tener precaución en la interpretación y la aplicación de los valores de K_L para el desarrollo del diseño del reactor. Es importante mencionar que para este experimento la transferencia esta en función del pH y no del flujo de aire, ya que no se mantenía constante durante el proceso produciendo entonces una

variación que como se menciona anteriormente es difícil de controlar para poder llegar a una determinación del K_L real. Considerando el proceso de desorción del H_2S en forma integral sin considerar las variaciones en el transcurso del experimento (pH, temperatura y presión) se calculó un valor de K_L de 0.4 g/min.ml.

Tabla 7. 5 Concentraciones finales de sulfuros, DQO y sólidos, obtenidos en el tratamiento por acidificación-desorción-sedimentación.

No. Experm.	TRH (h)	PH (unidades)	Flujo aire (mL/min)	Sulfuros (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg/L)
1	1	5	33	527	44791	1760
2	1	3	33	783	53541	1400
3	1	1	33	274	35000	1620
4	2	5	33	626	33281	1680
5	2	3	33	899	33750	4100
6	2	1	33	284	19687	6250
7	3	5	33	682	45000	1990
8	3	3	33	312	25625	2310
9	3	1	33	428	50000	1750
10	1	5	105	827	43333	2054
11	1	3	105	391	36250	1640
12	1	1	105	54	46875	2590
13	2	5	105	435	54166	2300
14	2	3	105	362	42500	1450
15	2	1	105	108	12916	1380
16	3	5	105	215	23500	1800
17	3	3	105	235	20750	1750
18	3	1	105	165	29000	1240
19	1	5	200	325	20000	1970
20	1	3	200	763	17416	1840
21	1	1	200	82	23833	2300
22	2	5	200	604	25583	1350
23	2	3	200	86	10416	2720
24	2	1	200	484	6770	4340
25	3	5	200	484	28583	4960
26	3	3	200	78	9250	1610
27	3	1	200	74	11667	2230

Los porcentajes de remoción calculados para cada uno de los parámetros de respuesta se presentan en la Tabla 7.6. Los resultados se procesaron con el paquete software STATISTICA para hacer un análisis de varianza y con ello identificar las variables independientes importantes en el estudio y determinar cómo interactúan y afectan a la variable respuesta .

Tabla No. 7.6 Porcentajes de remoción de sulfuros, DQO y sólidos, obtenidos en el tratamiento por acidificación-desorción-sedimentación.

No. Experi.	TRH (h)	pH (unidades)	Flujo aire (mL/min)	% Remoción Sulfuros	% Remoción DQO	% Remoción SST
1	1	5	33	81.91	30.42	85.38
2	1	3	33	77.73	14.05	93.41
3	1	1	33	92.21	35.88	83.44
4	2	5	33	88.58	41.80	87.02
5	2	3	33	82.97	38.60	78.57
6	2	1	33	89.62	40.00	59.60
7	3	5	33	89.73	38.64	91.27
8	3	3	33	94.30	25.45	87.17
9	3	1	33	95.24	25.93	86.56
10	1	5	105	91.16	45.55	88.85
11	1	3	105	92.32	42.38	90.40
12	1	1	105	98.51	23.73	85.18
13	2	5	105	91.43	21.21	87.59
14	2	3	105	93.75	51.20	93.19
15	2	1	105	97.66	40.39	87.77
16	3	5	105	90.32	32.86	80.77
17	3	3	105	94.91	32.24	41.86
18	3	1	105	96.42	24.35	38.92
19	1	5	200	91.49	42.17	76.24
20	1	3	200	81.89	35.20	79.40
21	1	1	200	97.28	58.85	95.39
22	2	5	200	80.00	24.20	75.72
23	2	3	200	97.75	31.51	89.45
24	2	1	200	91.06	79.94	58.59
25	3	5	200	87.32	56.86	95.39
26	3	3	200	97.41	79.06	88.76
27	3	1	200	97.55	80.56	98.17

A continuación se muestran los resultados del análisis de varianza para cada una de las variables respuesta así como la ecuación que describe el comportamiento de la remoción y su gráfico de superficie correspondiente.

a) Sulfuros

El análisis de ANOVA para la remoción de sulfuros obtenido se presenta en la Tabla. 7.7

Tabla 7. 7 Análisis de varianza para remoción de sulfuros

Fuente de variación		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p
(1) TRH	Lineal + Cuadrático	87.6524	2	43.8262	2.379314	0.154577
(2) pH	Lineal + Cuadrático	235.6381	2	117.8191	6.396372	0.021914
(3) Flujo	Lineal + Cuadrático	163.5409	2	81.7705	4.439301	0.050468
1*2		147.1311	4	36.7828	1.996929	0.187981
1*3		73.2500	4	18.3125	0.994182	0.463467
2*3		47.7657	4	11.9414	0.648297	0.643785
Error		147.3574	8	18.4197		
Total SS		904.4758	26			

De acuerdo con los resultados de la tabla se puede observar que los valores de F son mayores que los arrojados por "p", por lo tanto se deduce que los efectos de los tratamientos son significativos siendo el de mayor impacto el factor de pH, esto se obtiene para un nivel de confianza del 95%. El modelo matemático que describe el porcentaje de remoción de sulfuros es:

$$\begin{aligned} \% \text{ Remo Sulfuros} = & 137.3702 - 46.5495 \text{ TRH} + 11.5477 \text{ TRH}^2 - 51.7586 \text{ pH} \\ & + 8.1772 \text{ pH}^2 + 0.0822 \text{ F} - 0.0002 \text{ F}^2 + 36.2904(\text{TRH})(\text{pH}) - 5.7975(\text{TRH})(\text{pH}^2) - \\ & 7.0141 (\text{TRH})^2(\text{pH}) + 1.1090(\text{pH})(\text{TRH})^2 + 0.1491(\text{TRH}) (\text{F}) - 0.0008(\text{TRH})(\text{F})^2 - \\ & 0.0710(\text{TRH})^2 (\text{F}) + 0.0003(\text{TRH})^2(\text{F})^2 + 0.1219(\text{pH})(\text{F}) - 0.0003(\text{pH})(\text{F})^2 - \\ & 0.0204(\text{pH})^2(\text{F}) \end{aligned}$$

Donde:

TRH = tiempo de aeración

pH = valor de pH al cual se lleva a cabo la desorción

F = flujo de aire alimentado a la columna en ml /min.

Con esta ecuación se puede estimar el porcentaje de remoción de sulfuros para los diferentes valores de pH y de flujo de aire en determinados tiempos de retención.

Las gráficas de superficie son otra herramienta que permite analizar las variables respuesta, de tal forma que puede apreciarse la influencia por variables.

En los gráficos 7.1, 7.2 y 7.3 se puede apreciar el comportamiento de efectos entre las variables.

Efecto del pH y el TRH en la remoción de Sulfuros

$$\% \text{ Rem. Sulfuros} = 98.5025 - 3.6824 * x - 2.9582 * y + 0.2973 * x * x + 0.066 * x * y + 1.2273 * y * y$$

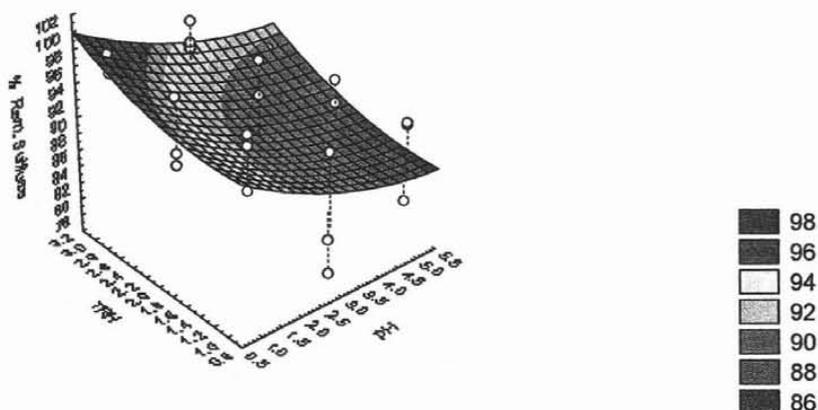


Figura 7.1 Efecto del pH y el TRH en la remoción de sulfuros

En la Figura 7.1 se observa que existe un mayor porcentaje de remoción a medida que los valores de pH disminuyen y el tiempo de retención aumenta.

Efecto del pH y el flujo en la remoción de Sulfuros

$$\% \text{ Sulfuros} = 88.3724 - 2.9676 * x + 0.1921 * y + 0.2973 * x * x - 0.0052 * x * y - 0.0007 * y * y$$

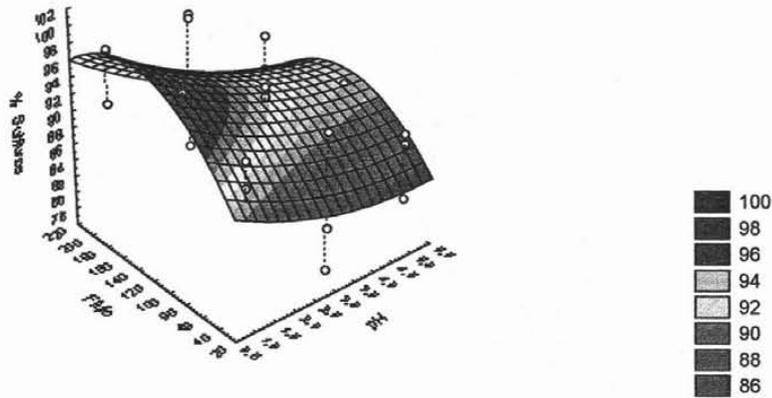


Figura 7.2 Efecto del Flujo y del pH en la remoción de sulfuros

La Figura 7.2 se muestra que para lograr porcentajes altos en la remoción de sulfuros es necesario valores altos de flujo y bajos de pH, sin embargo existe una zona de remociones altas para valores de flujos intermedios entre 100 y 150 mL/min.

Efecto del TRH y Flujo de aire en la remoción de sulfuros

$$\% \text{ Sulfuros} = 79.6086 - 1.1993 \cdot x + 0.2043 \cdot y + 1.2273 \cdot x^2 - 0.0139 \cdot x \cdot y - 0.0007 \cdot y^2$$

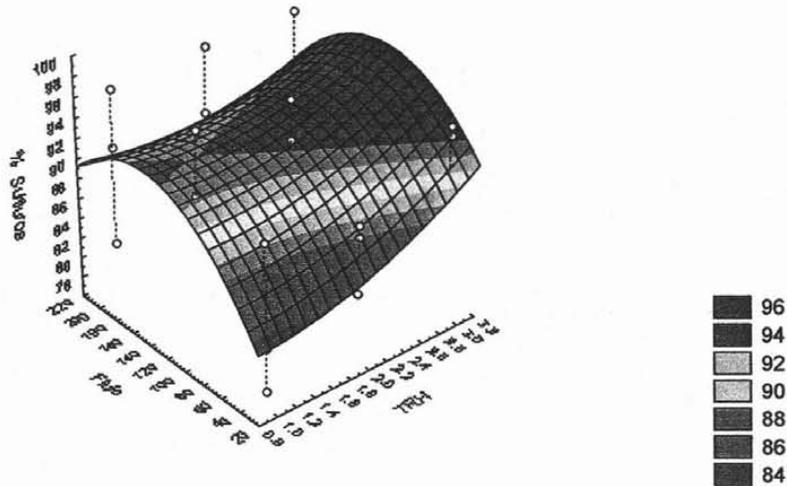


Figura 7.3 Efecto del TRH y el flujo de aire en la remoción de sulfuros

En la Figura 7.3 muestra una mayor área en la cual se puede lograr porcentajes de remoción altos, esta zona está comprendida para valores de TRH entre 2.5 y 3 horas, en el caso del flujo de aire se requiere tener valores por arriba de 150 mL/min.

b) Demanda Química de Oxígeno

El análisis de varianza se encuentra en la tabla 7.7, con estos resultados se puede identificar que el mayor efecto ocurre para la variable del flujo de aire, seguida del pH y finalmente del tiempo de retención, lográndose los mayores porcentajes de remoción de la DQO con alimentaciones de aire altas, pH bajos y grandes tiempo de retención.

Tabla No. 7.8 Análisis de varianza para demanda química de oxígeno

Fuente de variación		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p
(1) TRH	Lineal + Cuadrático	291.917	2	145.959	1.43304	0.293812
(2) pH	Lineal + Cuadrático	417.959	2	208.979	2.05178	0.190856
(3) Flujo	Lineal + Cuadrático	2592.496	2	1296.248	12.72671	0.003270
1*2		706.893	4	176.723	1.73509	0.234964
1*3		1590.351	4	397.588	3.90356	0.048012
2*3		1764.907	4	441.227	4.33201	0.037190
Error		814.821	8	101.853		
Total SS		8083.514	26			

El polinomio que describe el comportamiento del porcentaje de remoción de la DQO es el siguiente:

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoción DQO} = & -9.8366 + 111.4016 \text{ TRH} - 27.6877 \text{ TRH}^2 - 53.0678 \text{ pH} \\ & + 11.9734 \text{ pH}^2 - 0.7137 \text{ F} + 0.0058 \text{ F}^2 - 0.9573 \text{ TRH}(\text{pH}) - 3.8396(\text{TRH})(\text{pH})^2 + \\ & 2.3314(\text{TRH})^2(\text{pH}) + 0.6075(\text{TRH})^2(\text{pH})^2 - 0.4467(\text{TRH})(\text{F}) - 0.0004(\text{TRH})(\text{F})^2 + \\ & 0.0408(\text{TRH})^2(\text{F}) + 0.0005(\text{TRH})^2(\text{F})^2 + 1.0926(\text{pH})(\text{F})^2 - 0.0049(\text{pH})(\text{F})^2 - \\ & 0.1684(\text{pH})^2(\text{F}) + 0.0007(\text{pH})^2(\text{F})^2 \end{aligned}$$

Las gráficas de superficie permiten detectar cuales son las mejores condiciones para lograr mayores porcentajes de remoción en la DQO.

Efecto del pH y del TRH en la remoción de DQO

$$\% \text{ DQO} = 40.102 - 5.5904 * x + 7.0399 * y + 0.6104 * x * x - 0.0902 * x * y - 0.7518 * y * y$$

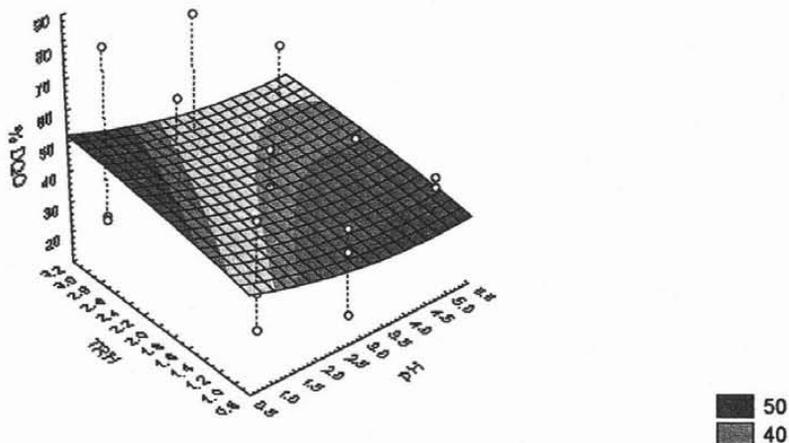


Figura 7.4 Efecto del pH y el tiempo de retención en la remoción de DQO

Con respecto a la Figura 7.4 los porcentajes de remoción altos se obtiene con TRH de 2.5 a 3 horas, los niveles de pH estriban en un rango de 1 a 1.5 unidades.

Efecto del pH y flujo en la remoción de DQO

$$\% \text{ DQO} = 26.3423 + 0.386 * x + 0.0606 * y + 0.6104 * x * x - 0.0546 * x * y + 0.001 * y * y$$

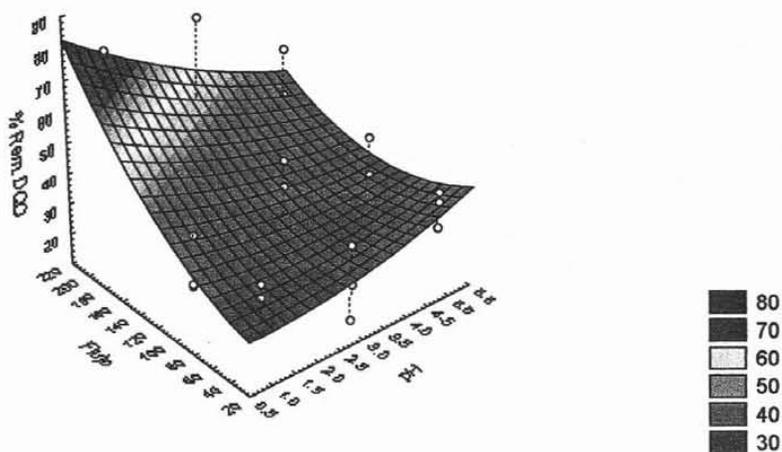


Figura 7.5 Efecto del pH y flujo de aire en la remoción de DQO

Para la Figura 7.5 el porcentaje de remoción es superior en comparación con la grafica 7.4, para este caso se requiere valores aproximados de pH de 1.0 a 1.5 y flujos de 180 a 200 mL/min

Efecto del TRH y flujo de aire en la remoción de DQO

$$\% \text{ DQO} = 41.7444 - 1.8074 * x - 0.2556 * y - 0.7518 * x * x + 0.0761 * x * y + 0.001 * y * y$$

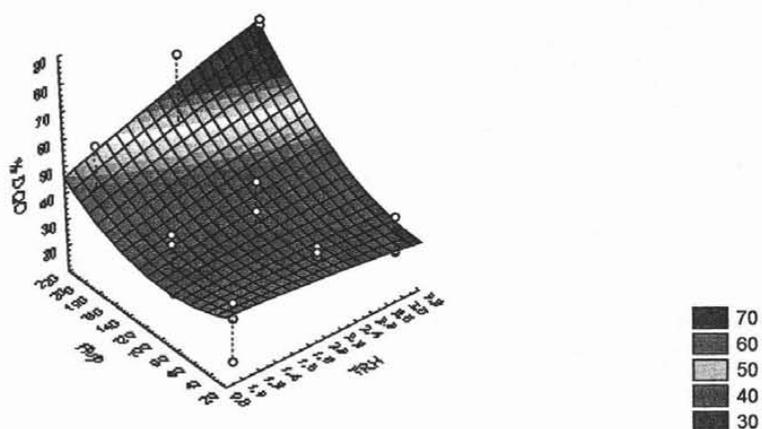


Figura 7.6 Efecto del tiempo aeración y flujo aire en la remoción de DQO

De acuerdo a la Figura 7.6 el TRH y el flujo de aire afectan de manera significativa logrando porcentajes de remoción de la DQO de hasta un 70%, este se obtiene con flujos de aire en un rango de 180 a 200 mL/min y con tiempos de retención mayores de 2.5 a 3 horas.

D) Sólidos Suspendidos Totales

El análisis de varianza en la remoción de sólidos suspendidos totales se presenta en Tabla 7.8. En esta tabla la variable que impacta de manera significativa es el TRH con el pH y finalmente el flujo de alimentación de aire, sin embargo cabe resaltar que existe una significancia en la combinación de TRH con el flujo, esto se puede apreciar en el gráfico de superficie ya que contiene un área mayor de porcentajes de remociones altas (Figura.7.7)

Tabla 7.9 Análisis de varianza para sólidos suspendidos totales

Fuente de variación		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p
(1) TRH	Lineal + Cuadrático	297.859	2	148.9294	1.271704	0.331464
(2) pH	Lineal + Cuadrático	295.477	2	147.7387	1.261537	0.334033
(3) Flujo	Lineal + Cuadrático	269.963	2	134.9813	1.152602	0.363190
1*2		781.269	4	195.3173	1.667809	0.249211
1*3		3039.964	4	759.9909	6.489544	0.012499
2*3		288.153	4	72.0381	0.615132	0.663964
Error		936.881	8	117.1101		
Total SS		5947.388	26			

Efecto del pH y el TRH en la remoción de SST

$$\% \text{ SST} = 104.9586 - 0.8207 \cdot x - 22.4561 \cdot y - 0.3139 \cdot x^2 + 2.3885 \cdot x \cdot y + 2.8669 \cdot y^2$$

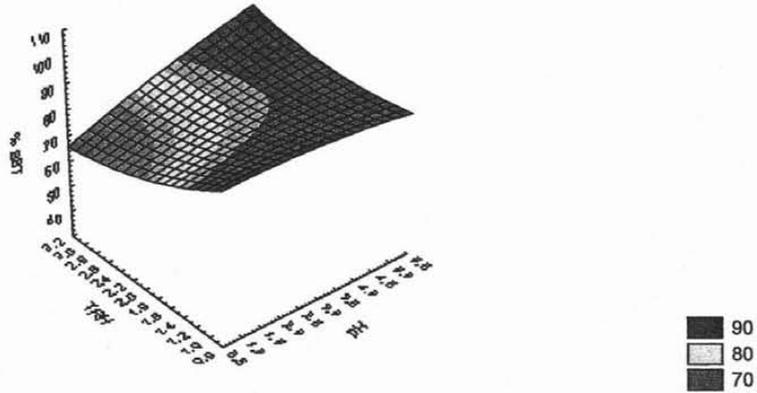


Figura 7.7 Efecto del pH y el tiempo de retención en la remoción de SST

Los valores a los cuales se puede obtener remociones del orden del 90% están dados para valores de pH de 1 a 2.5 con respecto al TRH en un rango de 1.5 a 3 horas.

Efecto del pH y flujo de aire en la remoción de SST

$$\% \text{ SST} = 74.7283 + 6.2856 \cdot x - 0.1616 \cdot y - 0.3139 \cdot x^2 - 0.0207 \cdot x \cdot y + 0.001 \cdot y^2$$

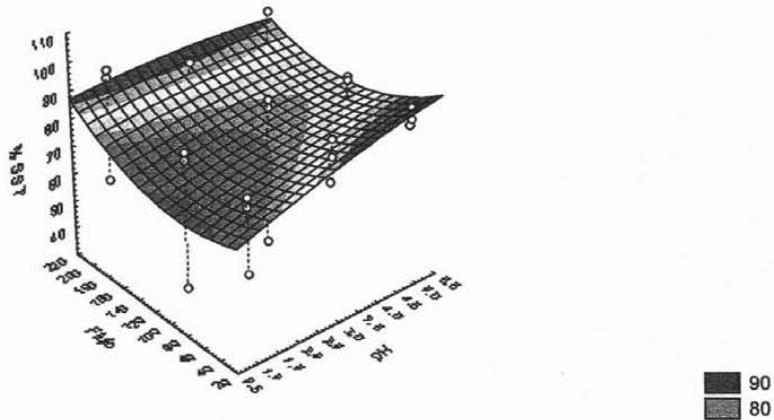


Figura 7.8 Efecto del pH y flujo de aire en la remoción de SST

Para la Figura 7.8 se mantiene el mismo porcentaje de remoción (90%) en condiciones de pH de 2 hasta 5 unidades y el flujo de 100 a 150 mL/min, en otras palabras el nivel de pH no restringe a que sean valores bajos sin embargo se requiere de un tiempo de retención grande.

Efecto del pH y flujo en la remoción de SST

$$\% \text{ SST} = 115.9624 - 19.7094 \cdot x - 0.3021 \cdot y + 2.8669 \cdot x^2 + 0.0392 \cdot x \cdot y + 0.001 \cdot y^2$$

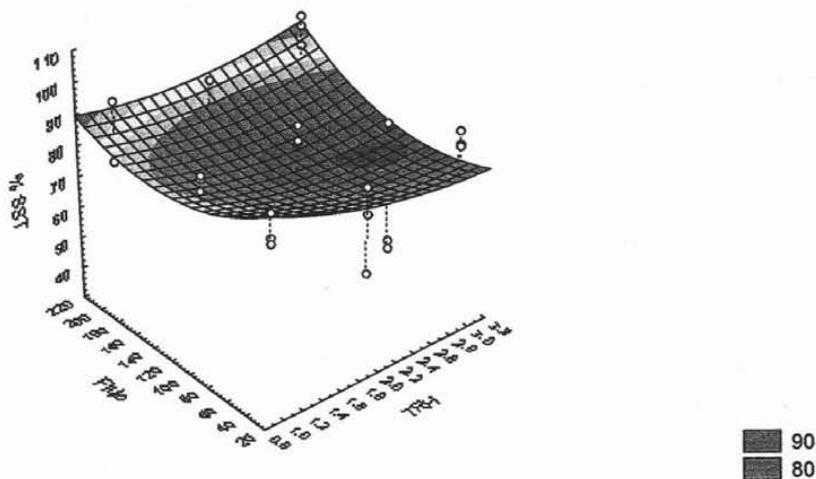


Figura 7.9 Efecto del TRH y flujo de aire en la remoción de SST

En la Figura 7.9 los tiempos de retención deben ser alrededor de 3 horas y los flujos óptimos se encuentran en un intervalo de 180 a 200 mL/min.

La ecuación matemática que modela el comportamiento de la remoción de los sólidos suspendidos totales es la siguiente:

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoción SST} = & 274.962 - 275.266(\text{TRH}) + 73.872(\text{TRH})^2 - 51.882(\text{pH}) + \\ & 6.701(\text{pH})^2 - 2.355(\text{F}) + 0.010(\text{F})^2 + 91.599 (\text{TRH})(\text{pH}) - 13.243(\text{TRH})(\text{pH})^2 - \\ & 24.410(\text{TRH})^2(\text{pH}) + 3.662(\text{TRH})^2(\text{pH}) + 3.680(\text{TRH})(\text{F}) - 0.016(\text{TRH})(\text{F})^2 - \\ & 1.080(\text{TRH})^2(\text{F}) + 0.005(\text{TRH})^2(\text{F})^2 - 0.288(\text{pH})(\text{F}) + 0.001(\text{pH})(\text{F})^2 + \\ & 0.058\text{pH}^2(\text{F}) \end{aligned}$$

7.2.2 Absorción del sulfuro de hidrógeno y cuantificación de la recuperación de los sulfuros

En la recuperación de sulfuros se identificaron aquellos experimentos que arrojaron los mayores porcentajes de remoción y con ello conocer los porcentajes de sulfuro recuperado. (Tabla 7.10)

Tabla 7.10 Recuperaciones de sulfuros

Experimento	TRH (hr)	pH (unidades)	Flujo (mL/min)	% Remoción Sulfuro	% Recup. Sulfuro
12	1	1	105	98.51	63.95
23	2	3	200	97.75	68.64
27	3	1	200	97.55	70.27
18	3	1	105	96.47	91.35

El valor de la recuperación más alta es el de 91% que corresponde al experimento cuyo valor de pH es el nivel bajo, un tiempo de retención de tres horas y un flujo de aire medio (105 mL/min), el porcentaje es mayor a pesar de que el flujo es menor en comparación con el experimento 27, sin embargo esto es debido a que la concentración inicial de sulfuros para el experimento 18 es mucho más alta (4,613 p.p.m) que la del experimento número 27 (3,018 p.p.m), el valor promedio en la recuperación está alrededor de un 74 % de recuperación, cabe mencionar

que este valor dependerá de las características del agua de alimentación, pues el contenido de materia orgánica afecta en la remoción de los sulfuros .

7.2.3. Generación de lodos

La cantidad de lodos generada durante el proceso de desorción se presenta en la Tabla 7.11 donde también se calcula la cantidad del sedimento del lodo obtenido con base en la concentración de sulfuros determinada en los lodos extraídos en cada experimento.

Tabla 7.11 Lodos generados en el proceso de desorción

No. Experm.	TRH (h)	pH (unidades)	Flujo aire (mL / min)	Cantidad S ⁻² en lodo (g) / L agua trat.	Masa de lodo generado g lodo/ L agua tratada
1	1	5	33	0.40	40.79
2	1	3	33	0.36	34.35
3	1	1	33	0.04	68.55
4	2	5	33	0.24	23.69
5	2	3	33	0.28	45.29
6	2	1	33	0.08	15.40
7	3	5	33	0.10	3.76
8	3	3	33	0.21	47.50
9	3	1	33	0.20	34.25
10	1	5	105	0.37	34.25
11	1	3	105	0.12	27.68
12	1	1	105	0.05	34.71
13	2	5	105	0.12	37.11
14	2	3	105	0.07	34.73
15	2	1	105	0.09	10.25
16	3	5	105	0.24	9.32
17	3	3	105	0.28	8.73
18	3	1	105	0.23	8.89
19	1	5	200	0.35	11.56
20	1	3	200	0.21	7.25
21	1	1	200	0.42	15.08
22	2	5	200	0.49	27.80
23	2	3	200	0.24	7.85
24	2	1	200	0.81	33.10
25	3	5	200	0.16	6.65
26	3	3	200	0.40	25.41
27	3	1	200	0.23	18.61

Con los resultados obtenidos se puede observar que para flujo de 33 mL/min las menores cantidades de sulfuros contenido en el lodo se presenta cuando el pH es bajo pH =1 y cuando el tiempo de aeración aumenta, para el caso del flujo de 105 mL/min se presenta la misma tendencia que en el caso anterior sin embargo cuando el tiempo de aeración aumenta hasta las tres horas la concentración de sulfuros aumenta y por último para el flujo de aire de 200 mL/min a pesar de ser el mayor flujo se obtienen menores concentraciones de sulfuros para condiciones en las cuales el pH es de 3 y con tiempos de 1 a 2 horas.

Las concentraciones de sulfuros obtenidas en el lodo residual tiene como concentración máxima 0.44 mg de sulfuro por litro de agua tratada, lográndose obtener las menores concentraciones cuando las condiciones de operación corresponden a pH bajos y tiempos de aeración alta. De acuerdo a la normatividad respecto a residuos peligrosos NOM-53-ECOL-1993, este residuo puede disponerse sin riesgo a provocar daños al medio, pues la concentración contenida de sulfuros no hace que el residuo pueda ser considerado como toxico.

7.3 Remoción y recuperación del cromo trivalente

Los datos de control de operación para la recuperación del cromo se presentan en el anexo 1 . (Condiciones finales de recuperación y remoción del cromo)

7.3.1 Resultados de las pruebas para la determinación del mejor agente precipitante y las mejores dosis

Una vez concluida la precipitación química se realizaron determinaciones analíticas del clarificado para cuantificar la cantidad de cromo trivalente, DQO y sólidos removidos para cada una de las corridas experimentales obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 7.2.

Tabla. 7. 12 Porcentajes de remoción para cada precipitante

Sustancia Precipitante	Dosis especifica g / g Cr ⁺³	% Remoción			Dosis del precipitante (mg/L)
		DQO	SST	SSV	
NaOH	4.275	52.26	73.90	86.99	14000
Ca(OH) ₂	6.175	52.51	69.48	87.51	20000
Na ₂ CO ₃	18.59	69.80	49.96	69.20	60000

7.3.1.1 Remoción del cromo trivalente

En la Tabla 7.13 se presentan los porcentajes de cromo trivalente removido usando como precipitante el Ca(OH)₂ , obteniéndose el mayor porcentaje para la dosis más alta lográndose un valor de 99.97 %.

Tabla 7.13 Porcentaje de remoción Cr⁺³ usando Ca(OH)₂

Dosis Precipitante (mg/L)	%Remoción Cr ⁺³	
	Corrida No.1	Corrida No.2
5000	96.51	91.91
10000	99.03	99.23
15000	99.43	99.52
20000	99.83	99.95
25000	99.93	99.94
30000	99.97	99.97

En el caso del precipitante de NaOH los porcentajes de remoción son ligeramente inferiores en comparación con los del hidróxido de calcio.

Tabla 7.14 Porcentaje de remoción Cr^{+3} usando NaOH

Dosis Precipitante (mg/L)	%Remoción Cr^{+3}	
	Corrida No.1	Corrida No.2
7000	94.66	97.14
9000	98.69	97.39
11000	98.65	99.61
13000	99.54	99.93
15000	99.85	99.93
17000	99.79	99.90

Por último los valores arrojados para la remoción del cromo usando el carbonato de sodio muestran porcentajes de remoción mucho más pequeños que en el uso de los hidróxidos esto se puede apreciar en la Tabla 7.15

Tabla 7.15 Porcentaje de remoción Cr^{+3} usando Na_2CO_3

Dosis Precipitante (mg/L)	%Remoción	
	Corrida No. 1	Corrida No.2
35000	87.95	85.94
40000	89.39	87.31
45000	91.12	88.17
50000	91.77	88.91
55000	92.46	89.70
60000	94.51	92.20

De acuerdo con los valores obtenidos en los porcentajes de remoción del cromo el hidróxido de calcio presenta un mayor porcentaje, sin embargo es necesario conocer los porcentajes de recuperación para poder hacer una evaluación conforme a estos dos criterios.

A continuación se ilustra mediante gráficos el comportamiento de la concentración del cromo trivalente presente en el remanente en función de la dosis específica del precipitante.

El primer caso corresponde a la gráfica donde la concentración del cromo trivalente es menor cuando la dosis específica del precipitante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es de 11.1 g/ g de Cr^{+3} esto en la corrida uno, en el caso de la corrida dos la menor concentración del cromo se obtiene cuando la dosis específica es de 7.4 g / g Cr^{+3} en la Figura 7.10 se logra observar una disminución proporcional en la disminución

del cromo, es decir la curva presenta una tendencia a disminuir a medida que aumenta la dosis, mediante cambios suaves, las concentraciones de cromo trivalente logradas se encuentran en el orden de 0.713 mg/L para la corrida uno y de 1.385 mg/L para la corrida dos.

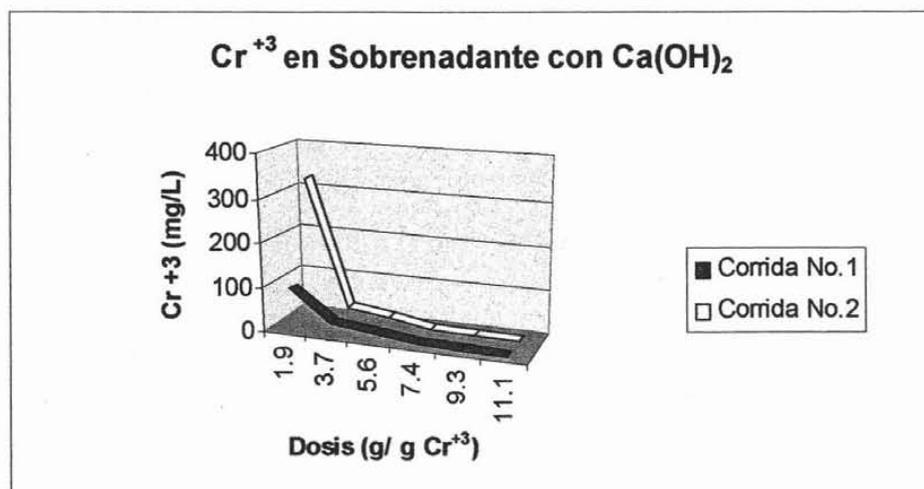


Figura 7.10 Concentración de Cr^{+3} en la zona clarificada usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Para el uso del precipitante de NaOH las menores concentraciones obtenidas se obtuvieron para dosis específica del orden de 4.15 a 6.10 g / g Cr^{+3} , logrando obtener concentraciones de cromo de 3.98 y 5.96 mg/L respectivamente. De acuerdo con el Figura 7.1 se aprecian cambios bruscos en la concentraciones, es decir la curva no presenta un comportamiento de disminución constante sino hay puntos en los cuales existen altos y bajos a diferencia del comportamiento obtenido con la Figura 7.10.

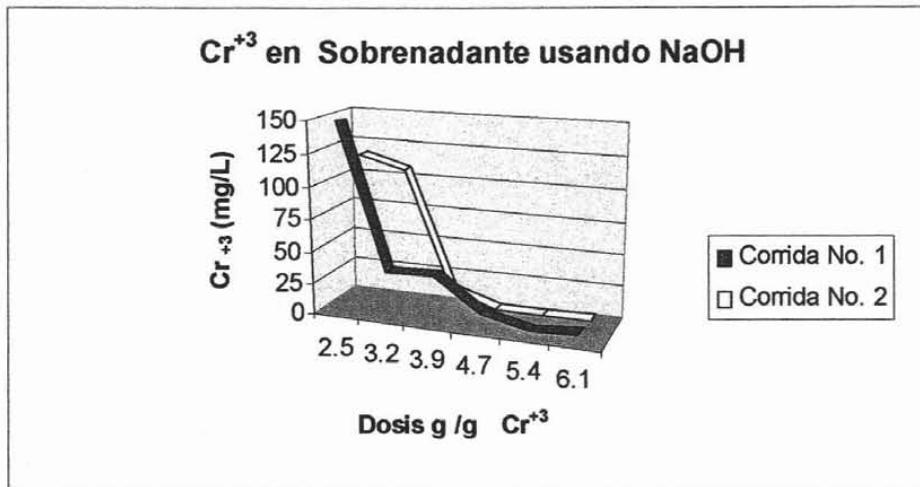


Figura 7.11 Concentración de Cr⁺³ en la zona clarificada usando NaOH

Por último con el precipitante de Na₂CO₃ no se obtienen concentraciones bajas del cromo ya que estas se encuentran entre 197.2 y 228.48 mg/L para dosis específicas de 16.7 y 20.5 g/g de Cr⁺³, esto hace que no sea una buena opción ya que estos valores de concentraciones están muy altos, haciendo que este precipitante no sea una buena opción de tratamiento. En la gráfica 7.12 se puede identificar un comportamiento simétrico en la disminución de la concentración del cromo trivalente, es decir sus cambios a medida que aumenta el precipitante son muy suaves, pero su desventaja radica en los valores elevados de cromo.

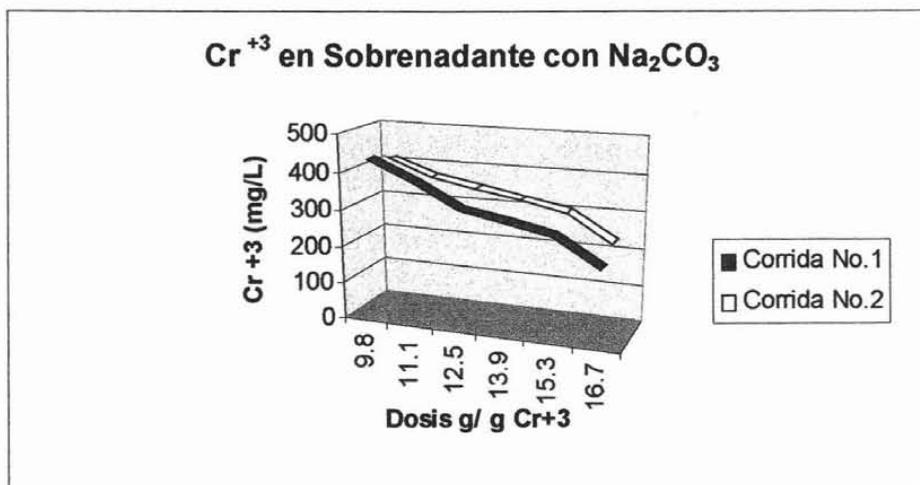


Figura. 7.12 Concentración de Cr⁺³ en la zona clarificada usando Na₂CO₃

7.3.1.2 Remoción de otros contaminantes

El porcentaje de remoción para el precipitante NaOH presenta mayores remociones con la dosis de 17,000 mg/l en las dos corridas, esto puede observarse en las Figura 7.13

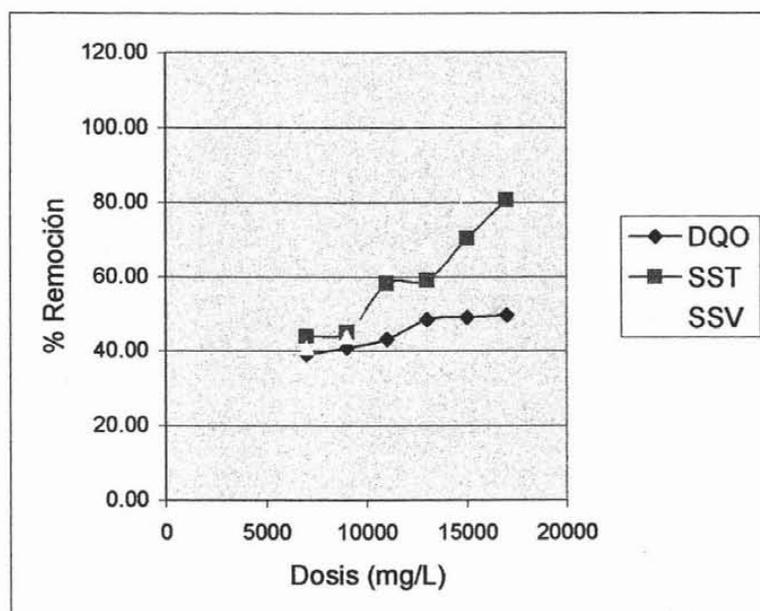


Figura 7.1 3 Porcentaje de remoción de DQO, SST y SSV usando NaOH. Corrida 1

En esta figura como puede apreciarse el porcentaje de remoción incrementa a medida que la concentración del precipitante aumenta, lográndose de esta manera los mejores porcentajes para la dosis de 17,000mg/L .

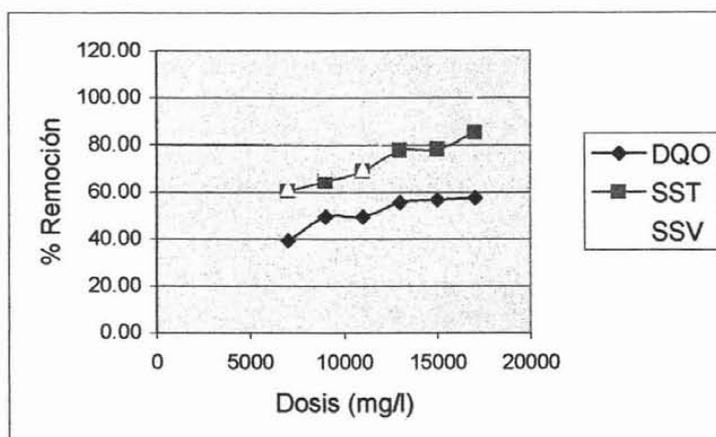


Figura 7.14 Porcentaje de remoción de DQO, SST y SSV usando NaOH de la corrida 2

Para la segunda corrida con el mismo precipitante se obtuvieron porcentajes de remoción altos con la dosis de 17,000 mg/L a pesar de que la muestra problema pertenecía a otro lote, sin embargo los porcentajes de remoción varían en la cantidad, pero de igual manera se mantiene la tendencia, concluyéndose entonces que la mejor dosis fue de 17,000 mg/L para este precipitante.

Para el caso del precipitante de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ existe un aumento en la remoción cuando se aumenta la concentración del precipitante, sin embargo la tendencia no es tan drástica como con el NaOH, pues existe un incremento cuyo comportamiento de la curva presenta cambios suaves de tal forma que para las concentraciones mayores hay un comportamiento en el que estos porcentajes varían poco entre ellos, dejando de esta forma una curva en la cual se ha alcanzado un valor aparentemente constante a pesar del aumento de la dosis, esto puede apreciarse en la Figura 7.15

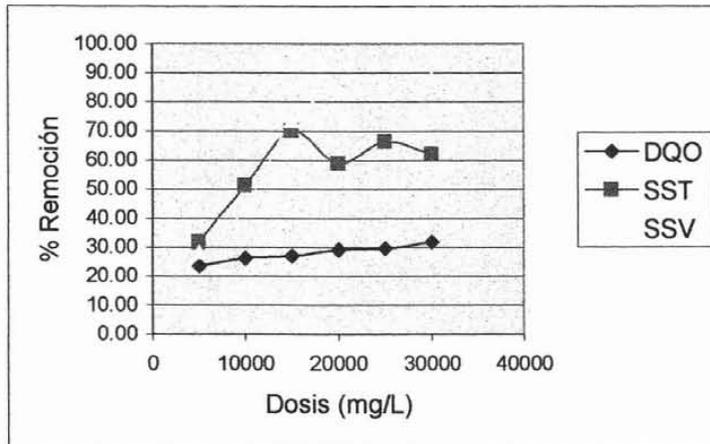


Figura 7.15 Porcentaje de remoción de SST, SSV y DQO con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ corrida 1

Como puede verse tanto en la corrida uno como en la dos, la concentración del precipitante a la cual se presentaron los mayores porcentajes de remoción es con 30,000 mg/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

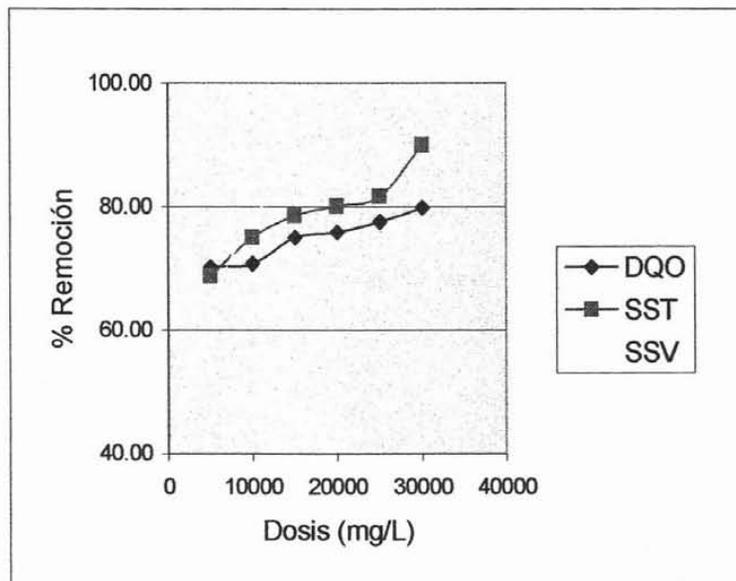


Figura 7.16 Porcentaje de remoción de SST, SSV y DQO con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ corrida 2

En la corrida número 2 se obtuvieron numéricamente mayores porcentajes de remoción , esto dado que esta prueba se realizo con muestra problema del lote número 6 que corresponde al lote de muestra cuya concentración de contaminantes fue la más alta , de ahí que esto se refleje en los porcentajes de remoción, sin embargo se puede confirmar que la mejor dosis fue la misma que para la corrida número uno.

En el caso del precipitante de carbonato presentan una tendencia creciente, al aumentar la dosis del precipitante aumenta el porcentaje de remoción, a diferencia de los precipitantes de hidróxidos este tiene un comportamiento en el que el porcentaje de remoción de la DQO es mayor que el porcentaje de remoción de los SST, esto puede apreciarse en la Figura 7.17

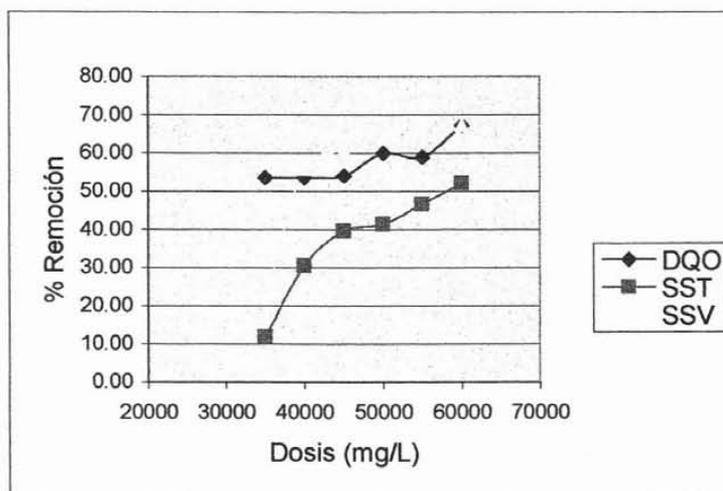


Figura.7.17 Porcentaje de remoción de SST, SSV y DQO usando carbonato de sodio corrida 1

Para la corrida uno y dos la dosis que lograron obtener mayores porcentajes de remoción es con la dosis de 60,000 mg/L, nuevamente coinciden estas dosis, sin embargo como lo fue con los precipitantes de hidróxidos los valores numéricos varían debido al uso de muestras de lotes distintos.

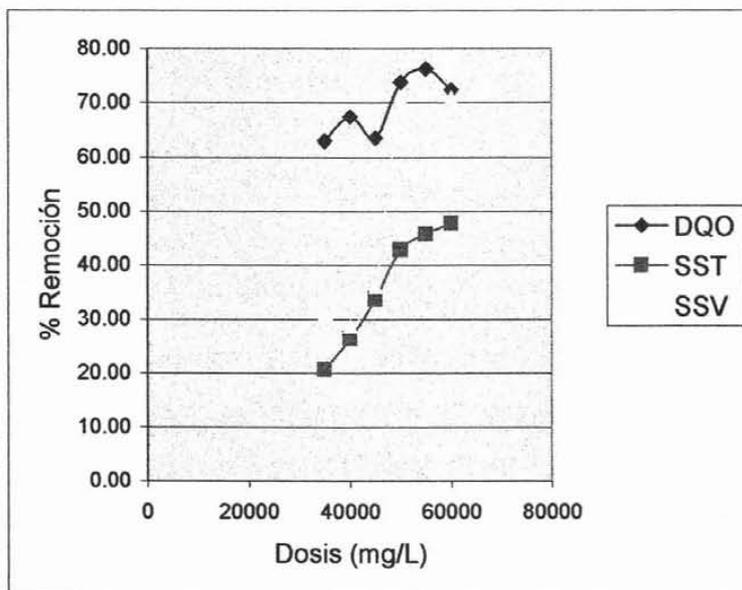


Figura 7.18 Porcentaje de remoción de SST, SSV y DQO carbonato de sodio corrida 2

Con respecto a los porcentajes de remoción se observa que existe una semejanza en la remoción de DQO y SSV para los compuestos de hidróxidos, teniendo una variación en la remoción de los SST, sin embargo se puede detectar que la dosis para el hidróxido de sodio es menor que para el hidróxido de calcio, esto hace más atractivo el uso del NaOH, pues se logran casi las mismas remociones con menores cantidades del precipitante.

Realizando una gráfica donde se comparan los diferentes precipitantes con los porcentajes de remoción de DQO, SST y SSV se puede identificar la misma tendencia de los compuestos de hidróxido, en el cual existe una mayor remoción para los sólidos dejando en último termino el porcentaje de remoción para la demanda química de oxígeno, en el caso del precipitante de carbonato la remoción para la demanda química de oxígeno y de los sólidos suspendidos volátiles son muy semejantes, pero estos porcentajes son menores que los obtenidos por los precipitantes de hidróxidos. Esto puede apreciarse en la Figura 7.19

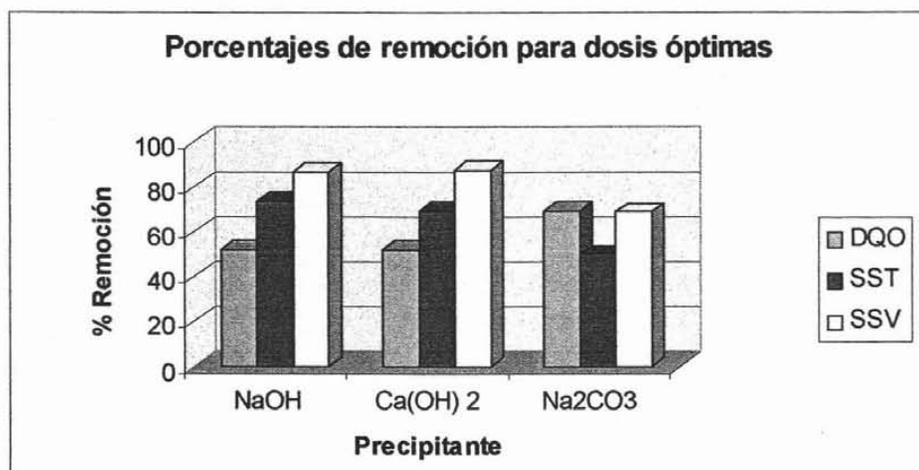


Figura 7.19 Gráfica de porcentajes de remoción de DQO, SST Y SSV para los diferentes precipitantes

Hasta este momento se ha analizado los resultados de los porcentajes de remoción obtenidos, sin embargo para poder determinar cual es el mejor precipitante es necesario mostrar los resultados de los porcentajes de cromo recuperado , así como conocer la cantidad de cromo removido.

7.3.2 Determinación del porcentaje de recuperación de cromo trivalente Cr^{+3}

En la Tabla 7.16 se muestra los porcentajes de recuperación del cromo trivalente para las dos corridas de cada precipitante, obteniéndose una mayor recuperación con el NaOH, en segundo termino se encuentra el carbonato de sodio y por último el hidróxido de calcio, sin embargo la cantidad de cromo trivalente en el remanente es alta para el hidróxido de sodio, no siendo así para el hidróxido de calcio, en el caso del carbonato no presenta una buena opción dado que los porcentajes de recuperación son bajos además de que las concentraciones de cromo en el remanente son muy altas.

Tabla 7.16 Porcentajes de recuperación del cromo trivalente

Sustancia Precipitante	Núm. Corrida	Dosis g / g Cr +3	% Recup	Cr +3 (mg/L) Clarificado
NaOH	1	5.38	99.97	4.09
NaOH	2	3.17	99.98	2.82
Ca(OH) ₂	1	7.4	91.59	4.72
Ca(OH) ₂	2	4.95	87.67	1.82
Na ₂ CO ₃	1	16.71	95.82	197
Na ₂ CO ₃	2	20.47	93.76	228

Realizando un promedio en las dos corridas podemos concluir que para lograr un mayor porcentaje de remoción es necesario una dosis de 4.275 g/ g Cr⁺³ con el NaOH, obteniéndose concentraciones en el remanente de Cr⁺³ del orden de 3.45 mg/L, esto se puede apreciar en la Tabla 7.16

Tabla 7.17 Porcentajes promedio de recuperación de cromo trivalente

Sustancia Precipitante	Dosis g / g Cr +3	% Recup	Cr +3 (mg/L) Clarificado
NaOH	4.27	99.975	3.455
Ca(OH) 2	6.17	89.63	3.27
Na2CO3	18.59	94.79	212.5

En el anexo 3 se presenta los gráficos del comportamiento del porcentaje de recuperación , la dosis del precipitante y la concentración del cromo trivalente en el clarificado correspondiente a cada corrida y a cada precipitante.

CAPITULO 8 CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de la caracterización inicial de los efluentes de la tenería modelo se puede apreciar el alto contenido de material orgánico, de sólidos suspendidos, grasas y aceites y principalmente la concentración de sulfuros en el efluente del pelambre, así como los niveles altos de pH, en cambio para el efluente de la etapa de curtido los valores de pH son muy ácidos, pero destaca la concentración del contenido del metal cromo.

El análisis indicó que en el intervalo de variables estudiados el pH es el factor de primordial importancia que influye sobre la remoción de sulfuros, seguido por el efecto combinado del tiempo y la intensidad de aeración. La alta concentración de materia orgánica y sólidos en el agua residual dificulta el tratamiento, aumenta la dosis de H_2SO_4 y el tiempo para la acidificación.

El tratamiento de las aguas residuales del proceso de pelambre mediante acidificación hasta un pH de 2.0-2.5, seguida por una aeración durante 2.0-2.5 h con una intensidad de aeración de $1.33 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ y luego por una sedimentación de 1.5 horas, permite remover los sulfuros del efluente de pelambre por desorción con una eficiencia mayor de 97%, obteniéndose simultáneamente remociones de 80% de SST, 60% de DQO.

El contenido de materia orgánica y sólidos afecta en la remoción de los sulfuros, esto marcará el alcance final de la remoción.

Mediante la absorción del H_2S en NaOH al 20%, se obtiene una solución concentrada de Na_2S que puede ser utilizada en el proceso de pelambre, recuperando así para su reutilización más del 95% de los sulfuros, lo cual permite lograr ahorros importantes de este insumo para la industria.

Con los resultados obtenidos para la remoción del cromo trivalente el mejor reactivo químico fue el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obteniendo una remoción del 99.97% seguido del NaOH con un porcentaje de 99.90% y finalmente por el Na_2CO_3 con un 94.50 %. Los mayores porcentajes de remoción del cromo trivalente se logran con el uso de los compuestos de hidróxidos.

Para la recuperación del cromo trivalente se puede concluir que el mejor precipitante fue el NaOH , seguido del Na_2CO_3 y por último el $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El reactivo químico precipitante NaOH para la recuperación del cromo trivalente obtuvo un porcentaje de recuperación del 99.97 % con una dosis específica de 4.27 g/g de Cr^{+3} , un tiempo de reacción de 40 minutos, una sedimentación de 36 horas y una acidificación con H_2SO_4 hasta pH de 1.5

Con el Na_2CO_3 se puede recuperar hasta el 95 % del cromo y para esto se requiere de una dosis cuatro veces mayor que la del hidróxido de sodio.

En el caso del precipitante $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la mayor recuperación del cromo posible fue del 90% con una dosis de 6 g / g Cr^{+3} .

El contenido de materia orgánica y sólidos en los baños desgastados afecta de manera significativa en la remoción y recuperación del cromo trivalente. Las remociones de la DQO y SST son muy semejantes para el uso de los hidróxidos, siendo en ambos casos menores porcentajes de remoción para la DQO que para los SST.

La formación del CO_2 debido al uso del carbonato dificulta la separación del precipitado, esto ocasiona largos tiempos de sedimentación y presenta una desventaja en la operación comparada con el uso de los compuestos de los hidróxidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, M.M., C.G.González, R. Guedes, J.M. Castanheira, M.C.Pereira, L.A.T. Vasconcelos (1993). Chromium removal in tannery wastewaters "polishing" by pinus sylvestris bark. *Proceedings of the 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters, IAWQ, October 16-18, 1996, Athens, Greece*, 1333-1338.
- Bartlett, R.J. (1991). Chromium cycling in soils and water: links, gaps and methods. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 92, 17-24.
- Carre M.C., A.Vulliermet, B.Vulliermet. (1983). *Environment and Tannery*, Centre Technique du Cuir, Lyon, France.
- CIATEC (Centro de Investigación y Asesoría Tecnología en Cuero y Calzado). (1998). *Curso básico de tecnología química del cuero, curtido al cromo*. 1998. León Gto.
- CIC. (1996). Rev. Prevención de la contaminación en la pequeña y mediana industria. *Dinámica de la Curtiduría*, No.67, pp. 3-4.
- CICUR (Camara de la Industria de Curtido). (1999). Manual de procedimientos para el manejo adecuado de los residuos de la curtiduría. Noviembre 1999, INE -SEMARNAP.
- Churbanova I.N., Kudriashova G.N., Mijaylova-Nacheva P., Fedorovskaia T.G, Laburenco A.(1984). Method for strong sulphide unhairing effluent treatment and facilities for its realization. Patent C 02 F 1/20, SU 1579902 A1.
- Covington A.D. (1989). Ecological pressures force change: alternative tanning techniques, *World Leather*, 1 (8), 10-14.
- COTANCE (1986). *Research into potential for clean technologies in the production of leather*. Estudio elaborado para la Comisión de la Comunidad Europea, Env-824-D, 22p.
- ETPI, Environmental Technology Program for Industry. (1998). *The Leather Sector*, Environmental report, 26p.
- Eckenfelder, Jr., W.W.(1989). *Industrial Water Pollution Control*, 2nd Edition. New York: McGraw-Hill.
- Garrote, J.I., M. Bao, P. Castro (1995). Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process. *Wat.Res*, Vol.29, No.11, 2605-2608.
- INEGI (1998). La Industria Textil y del Vestido en México, Rama 28 - Cuero y Calzado, Mexico.
- INE (1997) Manual de procedimientos para el manejo adecuado de los residuos de la curtiduría.
- Kabdasli Y., O.Tünay, D.Orhon (1993). The treatability of chromium tannery wastes. *Wat. Sci.Tech.*, Vol.28, No.2, 97-105.
- Laskov, U.M., T.G.Fedorovskaia, G.N.Shmakov. (1984). *Tratamiento de las aguas residuales de la industria de curtido de pieles*, LPP, Moscú.
- Lollard R.M. (1985). *Issues and oportunities in tannery chromium management*, L.I.A.Boston, USA.

- Mijaylova-Nacheva P., López S.A., Ramírez E.C., Cardoso L.V. (2003). Tecnología para la remoción y recuperación del Cr^{3+} en efluentes de curtido de pieles. *Rev. Ingeniería Hidráulica en México*, Vol.XVIII, No.1,21-37.
- Moeller, G., Mijaylova, P. Y Escalante, V. (1999). *Tratamiento y reúso del agua en tres giros industriales*. Informe técnico. México: IMTA- CNA, 1999.
- SAPAL (1997). *Manual para la clasificación y manejo de los residuos de la curtiduría*, 69 p.
- Sengül, F., Gürel O. (1993). Pollution profile of leather industries; waste characterization and pretreatment of pollutants. *Wat. Sci. Tech.* **28** (.2), 87-96.
- Slabbery N.P. (1980). Recycling in the tanning industry, *J.Soc. Leather Technol. Chem*, 64, 89-93.
- SRH, Dirección General de Control de la Contaminación del Agua (1974). *Estudio sobre usos del agua, métodos y costos para el control de la contaminación del agua residual en la industria de la curtiduría*.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998). 20th edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Thorstensen T.C. (1997). *Fundamentals of pollution control for the leather industry*. Shoe Trades Publ. Co., USA.
- Tiravanti, G.T., D. Petruzzelli, R. Passino (1996). Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery, *Proceedings of the 2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters, IAWQ, October 16-18, 1996, Athens, Greece*, 396-403.
- UNIDO (1991). *Leather Industry, Case Study No.3*, Conference on Ecologically Sustainable Industrial Development, Denmark, ID/WG.516/10, 67p.
- UNIDO (1991a). *Typical Tannery effluent and residual sludge Treatment*, Technical Report of Tenth. Session of the Leather and Leather Products Industry panel, India, ID/WG.520/6, 32p.
- U.S. EPA (1980). *Treatability Manual. Volume II - Industrial Wastewater Treatment*. EPA-600/8-80-042a, Washington.
- U.S. EPA (1977). *Leather tannery waste management through process change, reuse and pretreatment*. EPA-600/2-77-034, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio.

SITIOS INTERNET

Tecnologías Limpias

http://www.cueronet.com/auqtic/tecnologia/tecnologias_limpias.htm

Eventos y asociaciones

http://www.cueroamerica.com/tecnologia/tecnologia_cuero1.htm.

<http://www.listas.net/ma/areas/residuos/caso10.pdf>.

Contaminación curtiembres

http://www.cueronet.com/paises/articulos/peru_sector_curtiembre.htm

Sulfuros

<http://www.cepis.org.pe/eswww/fulltext/gtz/infomini/minianex.html#anex2>

Minimización residuos en curtiduría:

<http://www.cepis.org.pe/eswww/fulltext/gtz/infomini/minimiz1.html#cuerp>.

AMERICA

ANEXO 1

**Tabla 4.1 Primera etapa: “RIBERA”
(hasta producción de piel en tripa)**

Piel verde salada, en sangre o
seca



Operación		Descripción y observaciones
<i>1.1 Recepción</i>	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> Operación de descarga y almacenaje temporal. Los camiones son descargados estibando las pieles para posteriormente, ser cargadas en los tambores o paletos. En algunas tenerías las pieles se parten por la mitad. La mayor parte de la piel se recibe húmeda conservada en salmuera, pero una baja proporción llega seca o en sangre. En este último caso debe ser procesada de inmediato
<i>1.2 Preremajo</i> <i>1.3 Remajo</i>	opcional rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> Operación de hidratación y limpieza de la piel, para eliminar vestigios de estiércol, sangre, productos empleados en la conservación, etc. La piel en sangre solamente requiere un lavado. En el caso de piel de cerdo se realiza un desengrasado. 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
<i>1.4 Descarne en pelo</i>	opcional	<ul style="list-style-type: none"> Operación mecánica para separar la endodermis, básicamente constituida por proteínas y grasa, de la piel con pelo.
<i>1.5 Pelambre (encalado y depilado)</i> <i>1.6 Lavado</i>	rutinaria rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> Ataque químico para eliminar el pelo y la epidermis, aumentar la separación entre las fibras de colágeno de la piel, destruir proteínas no estructurales así como nervios, vasos sanguíneos, etc. Si se realiza el “inmunizado” se desprende el pelo, ya que el ataque es selectivo para el folículo piloso y se puede recircular el agua



piel en tripa

**Tabla 4. 2 Primera etapa: “RIBERA”
(limpieza de piel en tripa)**

piel en tripa
↓

operación		Descripción y observaciones
1.7 Descarne en cal <i>(en piel en tripa)</i>	opcional	• operación mecánica o manual, mediante la cual se retira de la piel la endodermis, formada por tejido proteico y grasa
1.8 Dividido en cal	opcional	• separación de la capa “flor” (tejido papilar) de la carnaza, mediante una cuchilla <i>sinfin</i>
1.9 Reencalado	opcional	• adición de cal para lograr mayor apertura interfibrilar, para dar a la piel una mayor suavidad
1.10 Lavado	opcional	• lavado con agua para eliminar los residuos de la cal y otras impurezas
1.11 Desencalado	rutinaria	• eliminación de la cal y productos alcalinos del interior de la piel utilizando ácidos orgánicos e inorgánicos, sales de amonio y bisulfito de sodio
1.12 Rendido o “Purga enzimática”	rutinaria	• eliminación con enzimas de las impurezas y sustancias que no son parte del material que se curte (colágeno), da una mayor flexibilidad al cuero
1.13 Lavado	rutinaria	• lavado con o sin tensoactivos para frenar la acción de las enzimas y eliminar residuos de cal, grasa, sales y otras impurezas

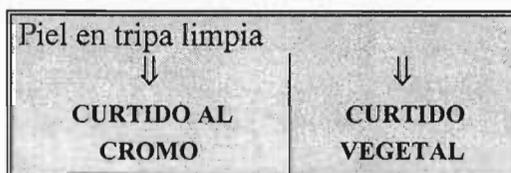


FIGURA 1
“PROCESO DE CURTIDO”
Primera etapa: RIBERA

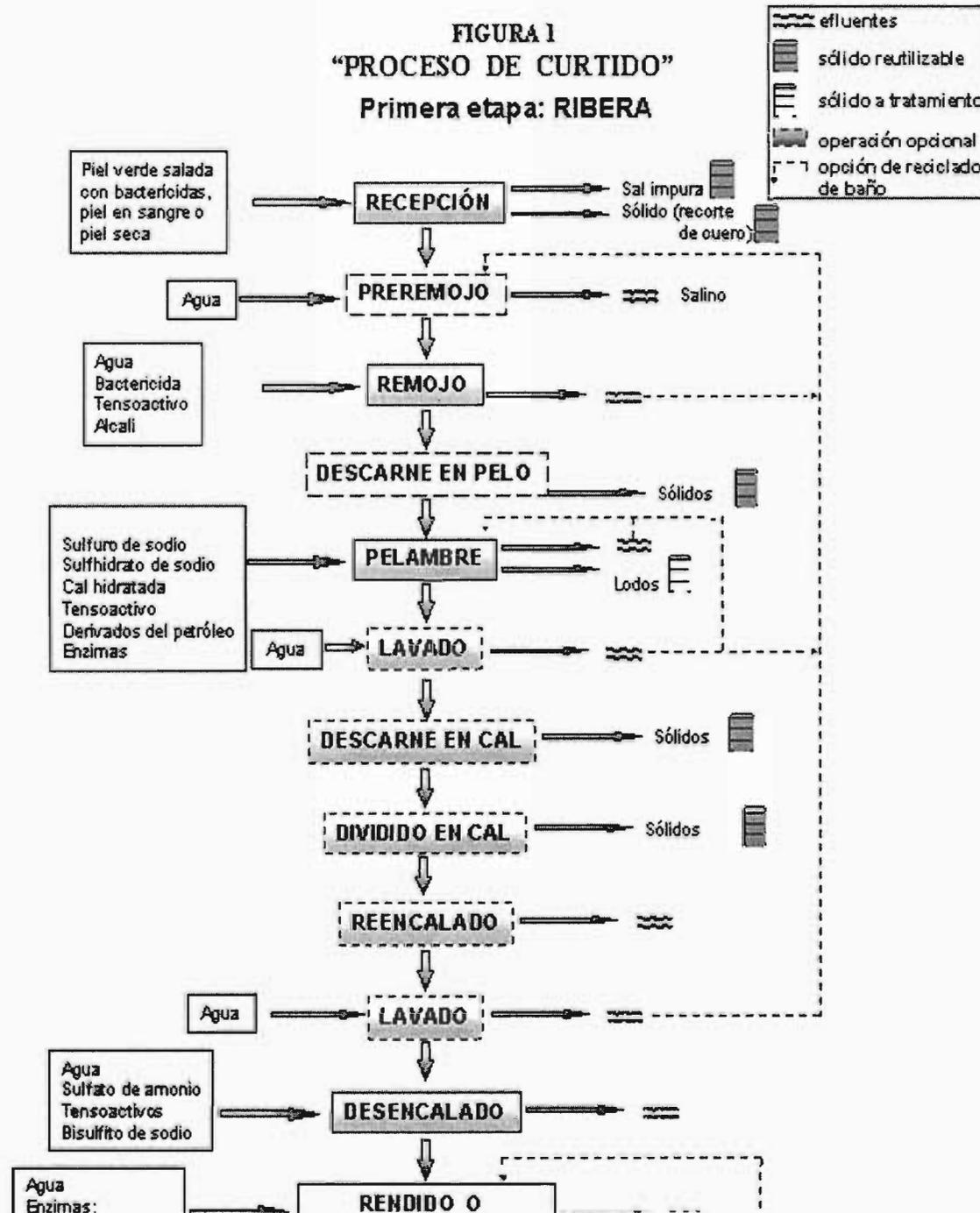


Tabla 4.3 Segunda etapa: "CURTIDO AL CROMO"

Piel en tripa limpia



Operación		Descripción y observaciones	
2.1 Pickle o acondicionado	rutinaria		<ul style="list-style-type: none"> operación en la que se adicionan ácidos y sales que interrumpen las reacciones enzimáticas del rendido, eliminan la cal combinada con el colágeno y preparan al cuero para el curtido y/o para grandes periodos de almacenaje el pH final varía entre 1.8 y 3.5 dependiendo del tipo de cuero que se fabrica
2.2 Curtido	rutinaria		<ul style="list-style-type: none"> se adiciona a la solución ácida (pickle), sulfato básico de cromo u otra sal curtiente. 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.
2.3 Fijación o basificado	rutinaria		<ul style="list-style-type: none"> adición de sales alcalinas que aumentan el pH de la solución y facilitan la reacción del cromo trivalente con los ligantes orgánicos.
2.4 Lavado y Embancado	opcional	W	<ul style="list-style-type: none"> quitar sales
		E	<ul style="list-style-type: none"> el cuero apilado se deja en reposo para que siga reaccionando
		T	
2.5 Escurrido	opcional	B	<ul style="list-style-type: none"> operación mecánica de exprimido
2.6 Dividido "en azul"	opcional	L	<ul style="list-style-type: none"> operación mecánica para separar la flor de la carnaza
		U	
2.7 Raspado	opcional	E	<ul style="list-style-type: none"> operación mecánica que iguala el espesor del cuero



CUERO CURTIDO AZUL

Tabla 4.4 Segunda etapa: “CURTIDO VEGETAL”

Piel limpia
↓

Operación		Descripción y observaciones
2.8 Pickle o acondicionado	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> operación también conocida como <i>precurtido</i> en la que se adicionan ácidos y sales que preparan al cuero para el curtido o para almacenajes largos. Esta operación es análoga al pickle del curtido con cromo
2.9 Curtido	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> se adicionan taninos (naturales y/o sintéticos) a la solución de precurtido
2.10 Fijación o acidificación	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> <i>acidificado</i> de la solución utilizando ácido fórmico. El pH de la solución varía de 1.8 a 5.5, de acuerdo a las características del producto y el punto isoelectrónico de las proteínas (carga eléctrica de la molécula)
2.11 Embancado	opcional	<ul style="list-style-type: none"> el cuero apilado se deja en reposo para que siga reaccionando
2.12 Escurrido	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> operación mecánica de exprimido

↓
CUERO CURTIDO VEGETAL

FIGURA 2
"PROCESO DE CURTIDO"
Segunda etapa: CURTIDO AL CROMO

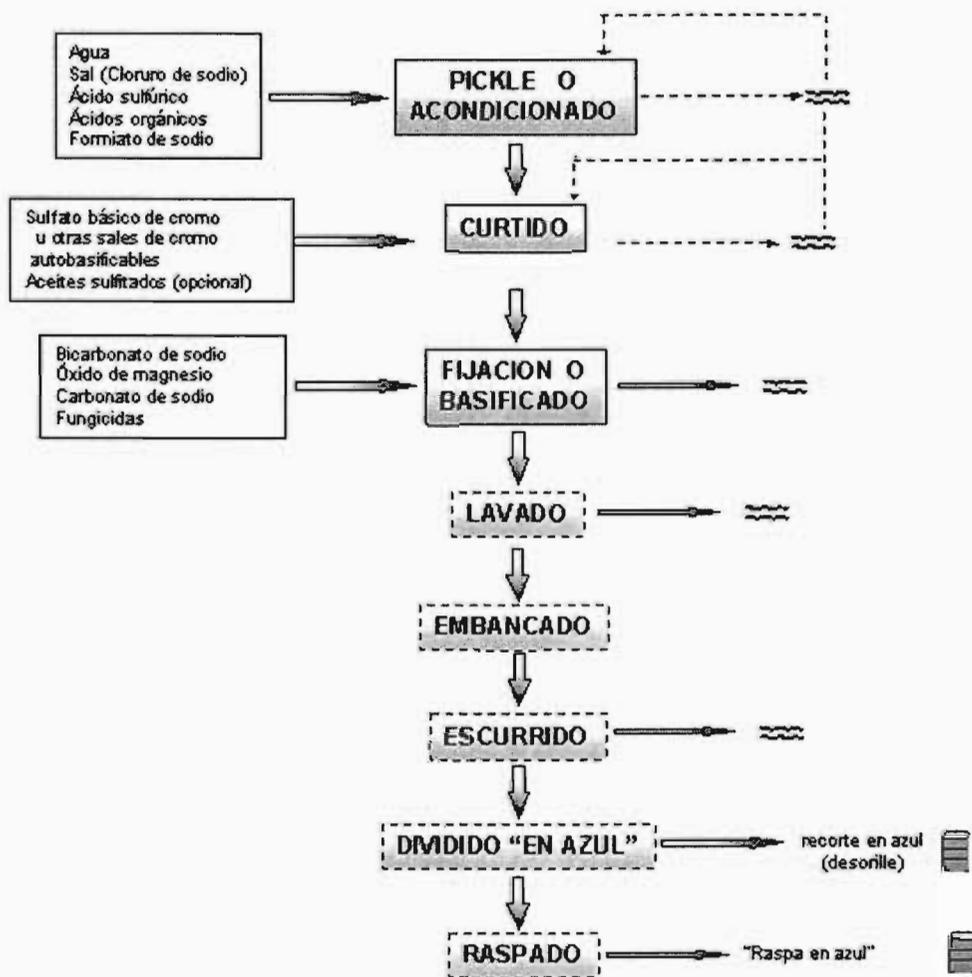
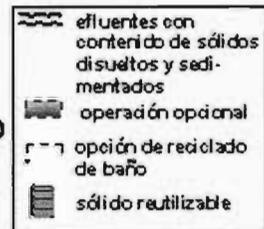


FIGURA 3
"PROCESO DE CURTIDO"
Segunda etapa: CURTIDO AL VEGETAL

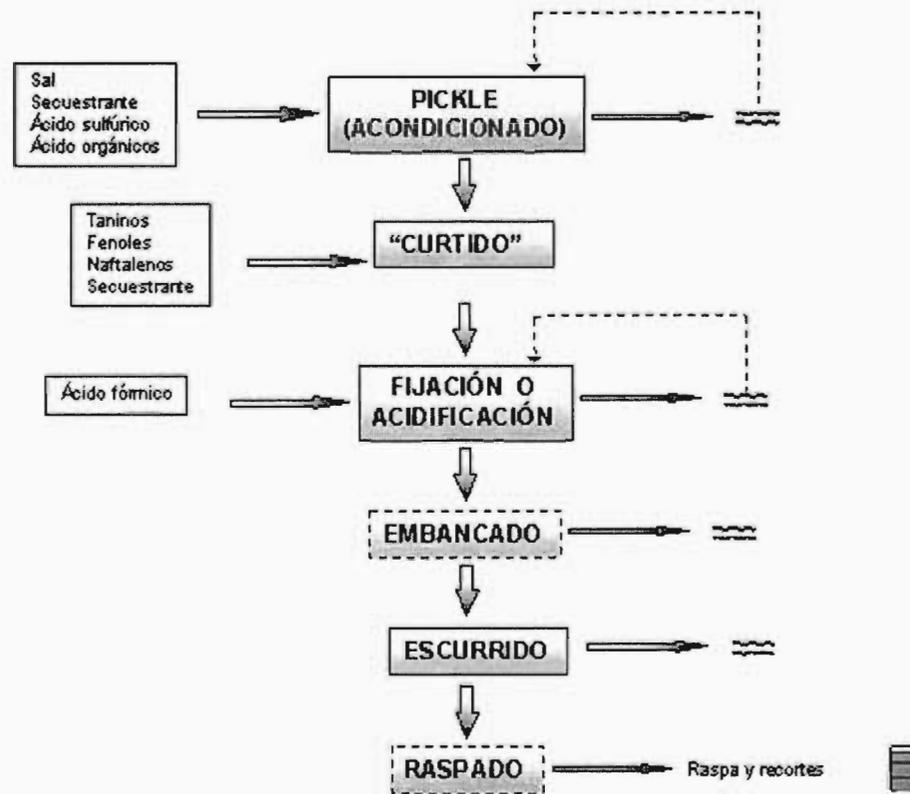
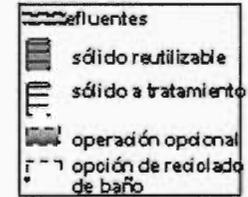


Tabla 4.5 Tercera etapa: “RECURTIDO TEÑIDO Y ENGRASE (RTE)”
(Recurtido, Teñido y Engrase)

Piel curtida al cromo
 ↓

Operación		Descripción y observaciones
<i>3.1 Desengrase y lavado</i>	opcional	• lavado de impurezas de sustancias hidrofóbicas y/o hidrofílicas
<i>3.2 Recurtido catiónico</i>	rutinaria	• se acidifica, se adiciona la sal de cromo, Imparte elasticidad y suavidad y lo prepara para las próximas operaciones
<i>3.3 Neutralizado</i>	rutinaria	• se aumenta el pH para eliminar la acidez del cuero
<i>3.4 Lavado</i>	opcional	• se quitan las impurezas
<i>3.5 Recurtido vegetal y/o sintético</i>	opcional	• operación opcional en la cual se adicionan taninos o curtientes sintéticos como acrílicos, vegetales, etc.
<i>3.6 Teñido</i>	opcional	• imparte color al cuero ya sea superficial o totalmente (en el interior)
<i>3.7 Engrasado</i>	rutinaria	• lubrica fibras con aceites
<i>3.8 Escurrido y desvenado</i>	opcional	• escurre y estira la piel mediante rodillos, para eliminar arrugas de la piel por el lado de la flor

↓
 Cuero en crust

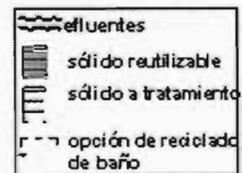
**Tabla 4.6 Tercera etapa: “RECURTIDO, TEÑIDO Y ENGRASE (RTE)”
(Recurtido al vegetal, Teñido y Engrasado)**

Piel curtida al vegetal
↓

Operación		Descripción y observaciones
<i>3.9 Recurtido</i>	opcional	• Operación opcional en la cual se adicionan taninos o curtientes sintéticos como acrílicos, vegetales, etc.
<i>3.10 Blanqueo</i>	opcional	• Limpieza para homogeneizar el color final de cuero y lo prepara para las siguientes operaciones
<i>3.11 Carga</i>	opcional	• se incorporan recurtientes y otros materiales que adicionan peso al cuero, y le imparten características deseables
<i>3.12 Teñido</i>	opcional	• imparte color al cuero ya sea superficial o totalmente
<i>3.13 Engrasado</i>	Rutinaria	• lubrica las fibras con aceites
<i>3.14 Escurrido y desvenado</i>	Rutinaria	• escurrido y estirado de la piel mediante rodillos, para eliminar arrugas por el lado de la flor
<i>3.15 Secado</i>	Rutinaria	• elimina la humedad por evaporación

↓
Cuero en crust

FIGURA 4
"PROCESO DE CURTIDO VEGETAL"
 Tercera etapa: "RTE"



• **OPERACIÓN: RECURTIDO CON VEGETAL**

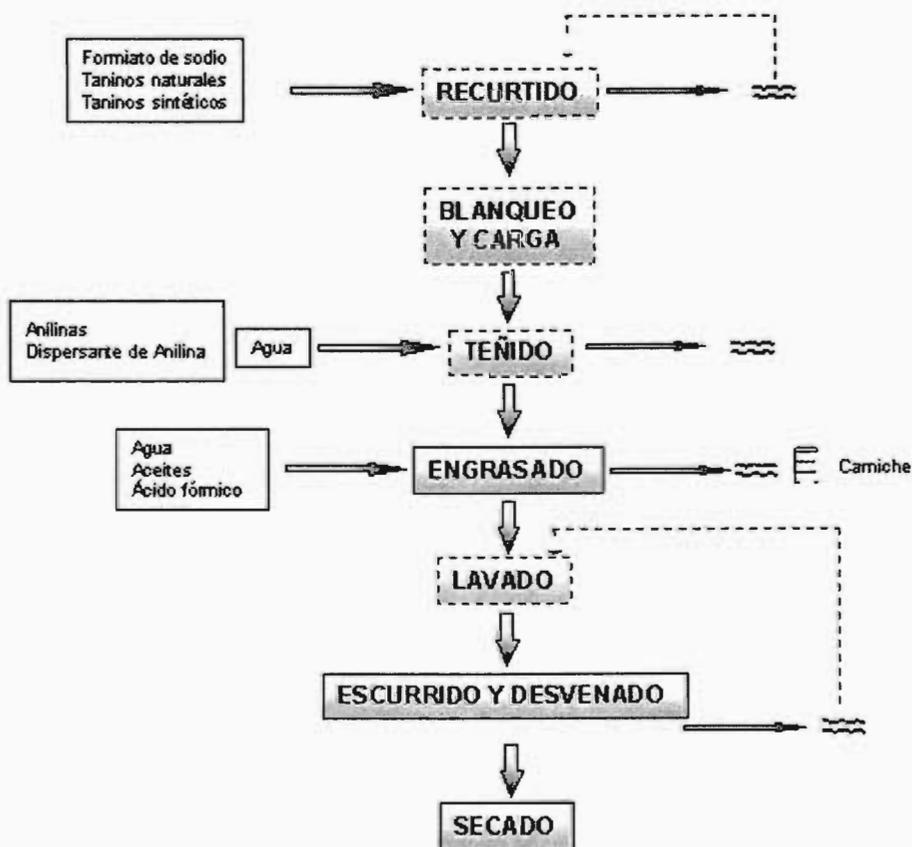


FIGURA 5
 "PROCESO DE CURTIDO AL CROMO"
 Tercera etapa: "RTE"

• OPERACIÓN: RECURTIDO

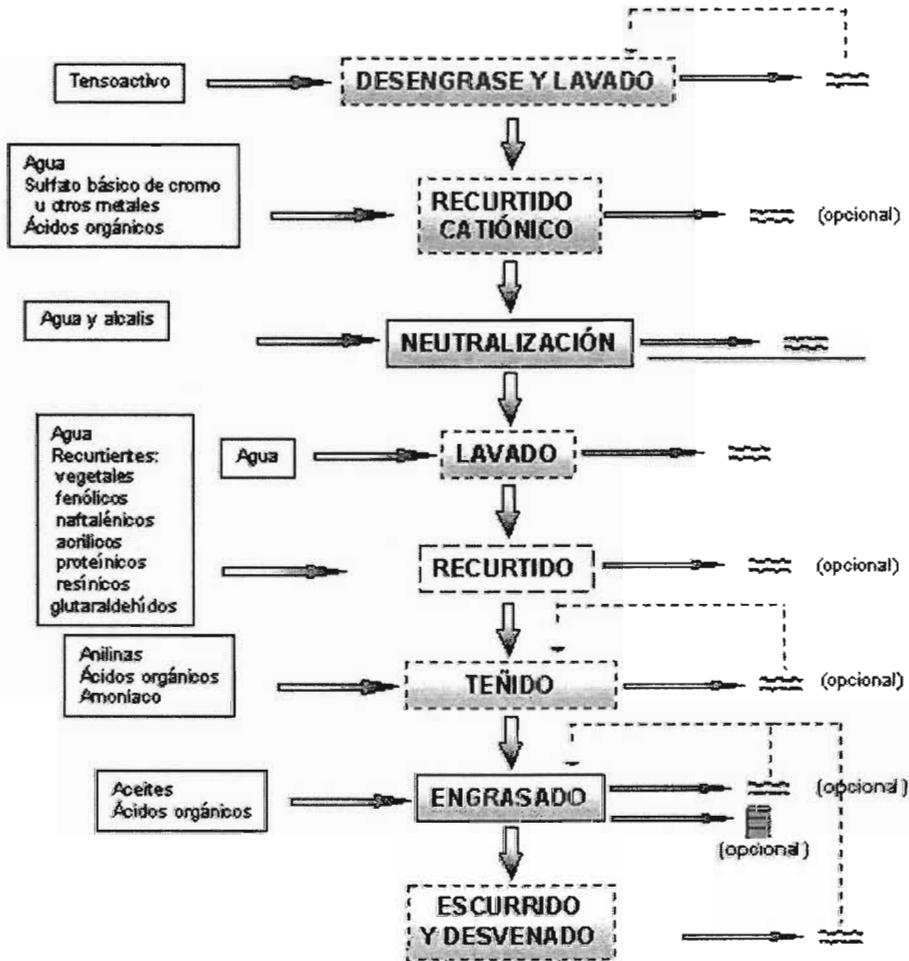
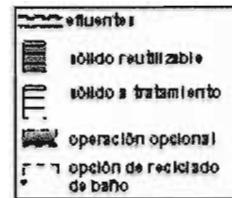


Tabla 4.7 Cuarta etapa: ACABADO

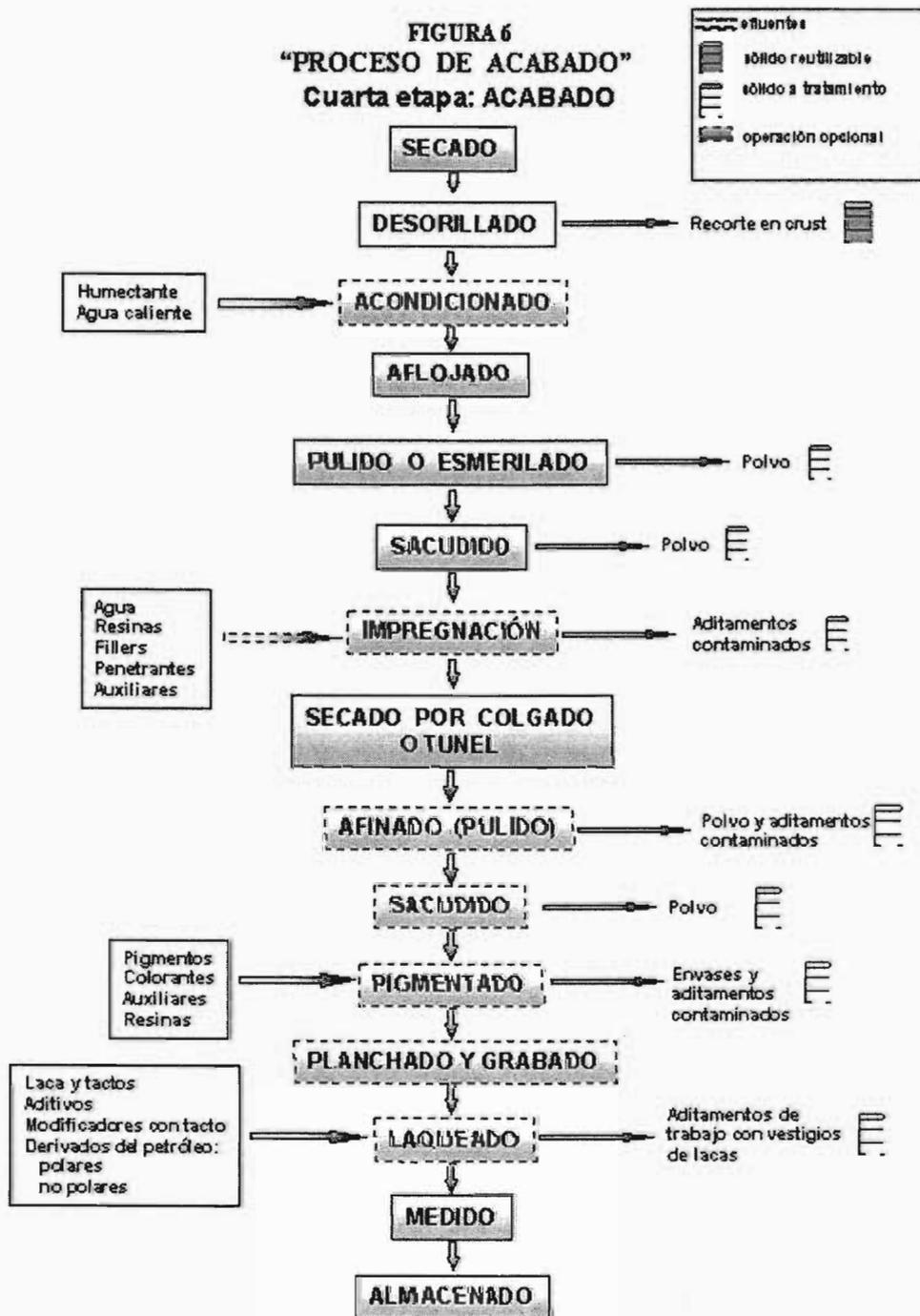
↓
Cuero en crust

Operación	“flor corregida”	Descripción y observaciones	“ flor entera”
4.1 Secado en pinzas, por vacío, celdas o clavado	Rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> • Elimina humedad al cuero 	rutinaria
4.2 Desorillado en crust	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> • Se eliminan las orillas y las partes indeseables: “recorte en crust” 	rutinaria
4.3 Acondicionado	opcional	<ul style="list-style-type: none"> • Humecta el cuero preparándolo para aflojar, impartir suavidad al cuero mecánicamente 	opcional
4.4 Aflojado	rutinaria		
4.5 Pulido o esmerilado	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> • Se eliminan imperfecciones de la superficie de la piel, utilizando rodillos recubiertos de lija y caucho 	no se efectúa
4.6 Sacudido	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> • Se elimina el polvo del pulido 	no se efectúa
4.7 Impregnación	opcional	<ul style="list-style-type: none"> • Se aplican uniformemente resinas y penetrantes 	opcional
4.8 Secado por colgado	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> • Los cueros son colgados en ganchos o varas 	opcional
4.9 Afinado (pulido)	opcional	<ul style="list-style-type: none"> • Lijado de los cueros 	opcional
4.10 Sacudido	opcional	<ul style="list-style-type: none"> • Desprendimiento del polvo del afinado 	opcional
4.11 Pigmentado	opcional	<ul style="list-style-type: none"> • Pintado de la superficie por diferentes métodos 	opcional
4.12 Planchado y grabado	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> • Se prensa el cuero en una placa caliente que puede ser lisa o tener figuras 	opcional
4.13 Laqueado	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> • Se aplica laca para lograr un terminado de calidad que protege al acabado 	opcional
4.14 Medido	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> • Determinación del área del cuero 	rutinaria
4.15 Almacenado	rutinaria	<ul style="list-style-type: none"> • Depósito de cuero terminado para su protección, uso o comercialización 	rutinaria

↓
cuero con
“flor
corregida”

↓
cuero con
“ flor
entera”

FIGURA 6
"PROCESO DE ACABADO"
Cuarta etapa: ACABADO



NOTA: Las operaciones en esta etapa varían en número y orden.

ANEXO 2

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SÓLIDOS TOTALES, VOLÁTILES Y FIJOS
---	--

1. OBJETIVO

Esta técnica describe el procedimiento para la determinación de sólidos totales y sólidos totales volátiles por método gravimétrico, y por diferencia sólidos totales fijos en muestras de agua.

2. CAMPO DE APLICACIÓN

Esta técnica de análisis se aplica en aguas potable, residual, tratada, marina y natural (superficial y profunda).

3. DEFINICIONES

- 3.1 Sólidos totales.- Es la suma de los sólidos suspendidos y sólidos disueltos, en mg/L.
- 3.2 Sólidos totales volátiles.- Es la cantidad de sustancia capaz de volatilizarse por el efecto de la calcinación a 550° C en un tiempo de 15 a 20 minutos.
- 3.3 Agua potable.- Es toda aquella agua cuya ingestión no cause efectos nocivos a la salud del ser humano, es decir, que esté libre de gérmenes patógenos y de sustancias tóxicas al ser humano.
- 3.4 Agua residual.- Es un líquido de composición variada proveniente de usos: municipal, industrial, comercial, agrícola, pecuario o de otra índole, ya sea pública o privada y que por tal motivo haya sufrido degradación o alteración en su calidad original.
- 3.5 Agua tratada.- Es toda aquella agua residual que ha recibido un tratamiento físico, químico ó biológico.
- 3.6 Agua marina.- Es toda aquella cuya salinidad es de 32 partes por mil o mayor y cuyo rango de pH se encuentra entre 7.5 y 8.3.
- 3.7 Agua natural.- Es toda aquella cuya calidad original no ha sido alterada.

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SÓLIDOS TOTALES, VOLÁTILES Y FIJOS
---	--

4. FUNDAMENTO

El método se basa en la evaporación a 103 – 105° C y calcinación a 550° C de la muestra, con cuyos residuos (sólidos, sales disueltas y materia orgánica) se calcula el contenido de sólidos. Este procedimiento esta basado en la NMX-AA-34.

5. EQUIPO

- 5.1 Balanza analítica con sensibilidad de 0.001 g.
- 5.2 Mufla eléctrica para lograr una temperatura de 550° C +- 25° C.
- 5.3 Estufa de regulación de temperatura para mantener un nivel de 103 a 105°C.

6. REACTIVOS

- 6.1 Cuando se mencione de agua deionizada se referirá a agua deionizada tipo IV o de mejor calidad.
- 6.2 Solución estándar de cloruro de sodio NaCl previamente secado (1000 mg/L). Pesar 1 gr de cloruro de sodio en la balanza analítica y transferir a un matraz aforado de un litro. Enjuagar muy bien el utensilio en el que se pesó el NaCl para evitar pérdidas. Aforar con agua deionizada disolviendo perfectamente agitando por inversión, transferir la solución a un frasco y etiquetar.

7. MATERIAL

- 7.1 Cápsulas de porcelana de diferentes capacidades.
- 7.2 Desecador con deshidratante e indicador adecuado.
- 7.3 Pinzas para cápsula.
- 7.4 Guantes y careta.

ÁREA:

**QUÍMICA ANALÍTICA,
FISICOQUÍMICOS**

TEMA:

**SÓLIDOS TOTALES,
VOLÁTILES Y FIJOS**

7.5 Probetas.

8. CONDICIONES DE LA MUESTRA

El uso de botellas de vidrio o plástico resistente, prevén que el material en suspensión no se adhiera a las paredes del contenedor. Empezar el análisis tan pronto sea posible. Refrigerar la muestra a 4° C, para minimizar la descomposición microbológica de los sólidos. En ningún caso posponer el análisis por más de 7 días. Llevar la muestra a temperatura ambiente antes de analizar.

9. INTERFERENCIAS

La presencia de partículas grandes, material flotante, precipitados o muestras no homogéneas conduce a resultados no reproducibles. También afectan a los resultados las películas de grasa en la superficie.

10. PRECAUCIONES

- 10.1 Precalibrar la balanza antes de realizar cualquier pesada y utilizar la misma balanza para obtener los tres pesos.
- 10.2 No tocar las cápsulas con las manos después de haberlas tratado.
- 10.3 No abrir la mufla, si su pantalla indica que está a más de 200° C, esperar a que se enfríe al menos a 200° C.
- 10.4 Colocar el material a temperatura ambiente, encender la mufla y una vez que llega a la temperatura tomar el tiempo.
- 10.5 La agitación de la muestra, debe ser por inversión.
- 10.6 Al transportar los desecadores, asegurarse que la tapa no se deslice.
- 10.7 Usar guantes y lentes al abrir la mufla.

ÁREA:

**QUÍMICA ANALÍTICA,
FISICOQUÍMICOS**

TEMA:

**SÓLIDOS TOTALES,
VOLÁTILES Y FIJOS**

10.8 Para evitar que se selle el desecador al colocar el material caliente, dejar una rendija o abrir la llave.

10.9 El agente desecante de los desecadores se debe poner a secar periódicamente.

11. PROCEDIMIENTO

11.1 Poner a peso constante:

Colocar las cápsulas en la mufla y calentar a 550° C +- 25° C durante 12 horas, sacar el material, pasar al desecador y esperar a que se enfríe (aproximadamente cinco horas), pesar (P_1).

Introducir nuevamente la cápsula en la mufla y calentar a 550° C durante seis horas.

Dejar a enfriar en el desecador por aproximadamente cinco horas, y pesar nuevamente (P_2).

Si el porciento de diferencia entre P_1 y P_2 no excede el 0.005% de diferencia, se considera que el material se encuentra a peso constante, promediar de los dos valores, dicho concepto se tomará como G (peso constante), si no volver a repetir desde el inicio para obtener un peso constante.

El % de diferencia se calcula = $|(P_1 \times 100/P_2) - 100|$.

11.2 Homogeneizar la muestra agitando por inversión.

11.3 Separar una cantidad de muestra que contenga como mínimo 25 mg de sólidos totales.

11.4 Transferir la muestra a una cápsula de porcelana, previamente puesta a peso constante (G).

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA:
**QUÍMICA ANALÍTICA,
FISICOQUÍMICOS**

TEMA:
**SÓLIDOS TOTALES,
VOLÁTILES Y FIJOS**

- 11.5 Secar la muestra en la estufa a 103-105° C hasta evaporación total, enfriar en desecador hasta temperatura ambiente y determinar su peso. Volver a repetir hasta alcanzar un peso constante, al promedio de los valores será G_1 .
- 11.6 La cápsula que contiene el residuo se introduce en la mufla a 550° C durante 15 a 20 minutos, enfriar en el desecador y determinar su peso. Volver a repetir hasta alcanzar un peso constante, al promedio de los valores será G_2 .
- 11.7 Por cada lote llevar un estándar de concentración conocida, y un blanco con 100 ml de agua deionizada. Registrar los valores del estándar y el blanco.
- 11.8 Realizar al menos un duplicado por cada lote de muestras.

12. CALCULOS

- 12.1 Anotar en la bitácora de sólidos los pesos, el porciento de diferencia y el peso constante obtenido.
- 12.2 El contenido de los sólidos totales se calcula con la siguiente fórmula:

Sólidos totales

$$ST = \frac{G_1 - G}{V} \times 1000$$

En donde:

ST = Sólidos totales, en mg/L

G = Peso en miligramos de la cápsula (peso constante)

G_1 = Peso en miligramos de la cápsula con el residuo (evaporación)

V = Volumen en mL de la muestra

- 12.3 Reportar con tres cifras significativas.

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SÓLIDOS TOTALES, VOLÁTILES Y FIJOS
---	--

12.4 El contenido de sólidos volátiles se calcula con la siguiente expresión:

Sólidos Totales Volátiles

$$STV = \frac{G_1 - G_2}{V} \times 1000$$

En donde:

STV = Sólidos Totales Volátiles, en mg/L.

G_2 = Peso en miligramos de la cápsula con el residuo, después de la calcinación.

G_1 = Peso en miligramos de la cápsula con el residuo, (evaporación).

V = Volumen de la muestra en mL.

12.5 El contenido de los sólidos totales fijos se calcula por diferencia de sólidos totales y sólidos totales volátiles.

$$STF = ST - STV$$

12.6 Calcular el % de variación de los duplicados y el estándar; comparar con el criterio de aprobación que se indica en el procedimiento CAQAF7-04 Repetir el análisis, si el valor cae fuera del intervalo indicado, repetir el análisis.

12.7 Reportar con tres cifras significativas.

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA:

**QUÍMICA ANALÍTICA,
FISICOQUÍMICOS**

TEMA:

**SÓLIDOS TOTALES,
VOLÁTILES Y FIJOS**

13. BIBLIOGRAFÍA

- 13.1 APHA, AWWA, WPCF; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington, American Public Health Association, 1995 19th Edition, Part 2540.
- 13.2 NORMA MEXICANA DE CARÁCTER VOLUNTARIO NMX-4 "Determinación de sólidos sedimentables en agua". Dirección General de Normas. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. 1977
- 13.3 NORMA MEXICANA DE CARÁCTER VOLUNTARIO NMX-AA-20. "Aguas, determinación de sólidos disueltos totales". Dirección General de Normas. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. 1980
- 13.4 NORMA MEXICANA DE CARÁCTER VOLUNTARIO NOM-AA-34. "Análisis de agua, determinación de sólidos". Dirección General de Normas. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. 1981

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SÓLIDOS TOTALES, VOLÁTILES Y FIJOS
---	--

DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO

Se basa en la oxidación química de la materia orgánica e inorgánica con dicromato de potasio y ácido sulfúrico; la cantidad de materia oxidable se mide como oxígeno equivalente y es proporcional al oxígeno consumido.

Reactivos

1.- Solución de digestión estándar de dicromato de potasio tipo A (altas concentraciones)
Pesar 10.216 g de $K_2Cr_2O_7$ previamente secado a 103 °C por dos horas, y añadirlos a 500 ml de agua destilada adicionar 167 ml de H_2SO_4 concentrado y 33.3 g de sulfato mercúrico, disolver enfriar a temperatura ambiente y diluir a 1 litro con agua destilada

2.- Reactivo ácido sulfúrico

Agregar sulfato de plata Ag_2SO_4 cristal o polvo al ácido sulfúrico concentrado a razón de 5.5 g de Ag_2SO_4 / kg de H_2SO_4 es decir 22 g por fiasco de 4 kg de H_2SO_4 .

Pesar 15 g de Ag_2SO_4 y disolver en 1 litro de H_2SO_4 , mantener en la obscuridad.

3.- Solución Estándar de Biftalato de Potasio

Triturar 0.5 g de biftalato de potasio secar a 120° C hasta peso constante, disolver 425 mg en agua y diluir a 1000ml. Tiene una DQO teórica de 500 mg O_2/L .

Esta solución es estable si permanece en refrigeración por lo menos tres meses.

4.-Preparación de los viales con reactivos de digestión.

Lavar viales con H_2SO_4 al 20 % antes de usarlos y enjuagarlos con agua desionizada

Agregar reactivos de acuerdo a la siguiente:

Viales digestión: 16 x 100mm

Solución de digestión (ml): 1.5

Reactivo H_2SO_4 (ml): 3.5.

Procedimiento

1.- Precalentar digestor Hach de DQO a $150^\circ C$. Destapar el vial que contienen los reactivos de digestión y mantenerlos en un ángulo de 45° .

2.-Pipetear cuidadosamente 2 ml de muestra (previamente homogenizada con un agitador magnético) dentro del vial cerrar el vial suavemente invertirlo varias veces, destapando después de cada inversión para liberar presión.

3.- Preparar un testigo, usando los mismos reactivos y utilizando como muestra agua desionizada.

4.- Colocar el vial en el reactor precalentado e iniciar tiempo, coleccionar el protector del digestor.

5.-la digestión de las muestras debe ser por 2 horas. Después de este tiempo, retirar los viales e invertirlos varias veces, permitir que lleguen a temperatura ambiente.

6.- Encender el espectrofotómetro e Introducir la longitud de onda de 600nm, correspondiente al método de absorbancia, ajustar con el blanco reactivo, realizar lecturas de muestras (por duplicado).

7.-Ajustar los valores de la absorbancia por el método numérico de mínimos cuadrados, determinar la ecuación de la recta y la regresión lineal.

8.- Con los valores de la pendiente y la ordenada calcular el valor de la concentración de DQO para la muestra .

9.-Se deben correr muestras por duplicado asi como llevar una muestra control

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SULFUROS
---	--------------------------

1. OBJETIVO

Esta técnica especifica un método yodométrico para la determinación de sulfuros disueltos en agua residual y agua parcialmente oxidada de manantiales sulfurosos.

2. CAMPO DE APLICACIÓN

Este método es aplicable para aguas residuales y aguas parcialmente oxidada es procedente de manantiales sulfurosos.

3. DEFINICIONES

Agua residual.- Líquido de composición variada proveniente de usos: municipal, industrial, comercial, agrícola, pecuario o de cualquier otra índole, ya sea pública o privada, y que por tal motivo haya sufrido degradación o alteración en su calidad original.

4. FUNDAMENTO

4.1 Los sulfuros se encuentran a menudo en el agua subterránea, especialmente en manantiales calientes. Su presencia común en las aguas residuales se debe en parte a la descomposición de la materia orgánica presente a veces en los residuos industriales, pero procede casi siempre de la reducción bacteriana de los sulfatos.

4.2 La concentración umbral de olor para H^2S en agua limpia está comprendida entre 0.025 y 0.25 $\mu g/L$.

4.3 Desde un punto de vista analítico se distinguen tres categorías de sulfuros en el agua y en aguas residuales:

- a) Sulfuro total. - Incluyen al H^2S y HS^- disuelto, así como sulfuros metálicos solubles en ácido, presentes en la materia en suspensión. S^{2-} es despreciable y supone menos de 0.5% a pH 12, a menos de 0.05% a pH 11, etc.

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SULFUROS
---	--------------------------

Los sulfuros de plata y cobre son tan insolubles que no responden a las determinaciones ordinarias del sulfuro y que para efectos prácticos pueden ignorarse.

- a) Sulfuro disuelto.- Que permanecen tras haber eliminado los sólidos suspendidos por floculación y depósito.
- b) Sulfuro de hidrógeno no ionizado.- Que puede calcularse a partir de la concentración de sulfuro disuelto, el pH de la muestra y la constante de ionización práctica de H₂S.

4.4 El yodo reacciona con el sulfuro en solución ácida, oxidándolo a azufre. Una titulación basada en esta reacción es un método preciso para determinar sulfuros a concentraciones superiores a 1 mg/L, si no hay interferencias y se evita la pérdida de H₂S.

5. EQUIPO

5.1 Agitador magnético

5.2 Barra magnética

6. REACTIVOS

El agua empleada será de calidad tipo IV o mejor y los reactivos empleados serán analítico excepto en los casos particulares que se mencionen.

6.1 Para determinar totales ó sulfuros disueltos por método yodométrico.

6.1.1 Ácido clorhídrico, HCl aproximadamente 6 N. El ácido clorhídrico grado reactivo tiene una concentración de 36.5 a 37.5%, lo cual equivale a una solución aproximadamente 12 N; por lo tanto, para un litro de solución 6 N se depositan en un matraz aforado de un litro 500 ml de agua deionizada y se agrega (tomando las precauciones necesarias) 500 ml de HCl y se afora.

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SULFUROS
---	--------------------------

6.1.2 Solución de anaranjado de metilo. Se disuelven 0.1 g de anaranjado de metilo en 100 mL de alcohol del 95%.

6.1.3 Solución patrón de tiosulfato sódico, 0.0250 N. Disolver 6.205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua deionizada, recién hervida y enfriada. Para conservar la solución añadir 1.5 mL de NaOH 6N ó 0.4 g de NaOH sólido y diluir a 1000 mL.

Estandarizar con solución de biyodato de potasio 0.0250 N.

6.1.4 Solución patrón de biyodato de potasio 0.0250 N. Disolver 203.1 mg de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ en agua deionizada y diluir a 250 mL, mantener en refrigeración.

Estandarización: Disolver a proximadamente 2 g de KI, exento de yodato, en un matraz Erlenmeyer con 100 a 150 mL de agua deionizada. Añadir 20.00 mL de solución patrón de biyodato y 1 mL de H_2SO_4 + - 6 N o cuatro gotas de H_2SO_4 concentrado. Diluir a 200 mL y titular con tiosulfato, añadiendo unas gotas de solución de almidón cuando se produzca un color amarillo paja pálido y continuar hasta la desaparición del color azul. Calcular la normalidad de la solución patrón de tiosulfato de sodio mediante la siguiente ecuación:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{(N)(20\text{ml})}{V}$$

En donde:

N = Normatividad de biyodato de potasio

V = Volumen gastado de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

6.1.5 Solución de almidón. Utilizar una solución acuosa o mezclas solubles de polvo de almidón. Disolver 2 g de almidón soluble calidad laboratorio y 0.2 g de ácido salicílico como conservador, en 100 mL de agua deionizada caliente conservar en refrigeración.

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SULFUROS
---	--------------------------

6.1.6 Solución patrón de yodo, 0.0250 N. Disolver de 5 a 6 g de KI en un poco de agua deionizada y añadir 0.7937 +/- g de yodo. Después de la disolución del yodo diluir a 250 mL y estandarizar frente a una solución de Na₂S₂O₃ 0.0250 N, utilizando solución de almidón como indicador. Mantener la solución en refrigeración.

Estandarización: Depositar en un vaso de precipitados 10 mL de solución patrón de yodo, 2 mL de HCl 6 N y diluir a 100 mL con agua deionizada, titular con solución de tiosulfato de sodio 0.025 N, al presentarse un color amarillo paja añadir unas gotas de solución de almidón y continuar hasta la desaparición del color azul. Cuando las soluciones tengan igual concentración, se necesitarán 10 mL de Na₂S₂O₃ 0.0250 N. Calcular la normalidad de la solución patrón de yodo mediante la siguiente ecuación:

$$N_{\text{YODO}} = \frac{(N)(V)}{10 \text{ ml}}$$

En donde:

N = Normatividad de la solución de tiosulfato de sodio

V = Volumen gastado de tiosulfato de sodio

6.2 Para separar los sulfuros solubles e insolubles.

6.2.1 Solución de hidróxido de sodio, NaOH aproximadamente 6 N. Disolver 240 g de hidróxido de sodio (lentejas) en 1000 mL de agua deionizada y hervida. Esta solución se conserva en un frasco de polietileno.

6.2.2 Solución de cloruro de aluminio. Debido a la tendencia higroscópica y aglutinante de este producto, es preferible adquirir frascos de 100 g de AlCl₃·6H₂O. Disuélvase el contenido de un frasco de 100 g no abierto previamente, en 144 mL de agua deionizada.

6.3 Para eliminar sustancias que puedan interferir o para concentrar el sulfuro.

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SULFUROS
---	--------------------------

6.3.1 Solución de acetato de zinc 2 N. Disuélvanse 220 g de Zn ($(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) en 800 mL de agua y aforar a un litro.

6.3.2 Igual que 6.2.1

6.4 Solución Madre de sulfuros 1000 mg/L. Pesar 1.8766 g de $Na_2S \cdot 9H_2O$ (reactivo en refrigeración), disolver en aproximadamente 100 ml de agua deionizada y llevar a 250 ml con la misma agua. Hacer los cálculos correspondientes si la pureza no es de 100% (mantener en refrigeración).

6.4.1 Solución patrón de sulfuros 1 mg/L. Separar 1 ml de la solución madre y llevar a un litro con agua deionizada. (preparar el día de uso)

7. MATERIAL

7.1 Bureta de 25 mL.

7.2 Vasos de precipitado de 250 mL o matraz de Erlenmeyer.

7.3 Para separar los sulfuros solubles e insolubles: Botellas de vidrio con tapón esmerilado de 500 a 1000 mL.

7.4 Para eliminar sustancias que pueden interferir o para concentrar el sulfuro:

7.4.1 Frascos Winklers de 300 mL.

7.4.2 Embudos de vidrio de tallo corto.

8. CONDICIONES DE LA MUESTRA

8.1 Obtener las muestras con el mínimo de aereación.

8.2 Si no se realiza el análisis inmediatamente, añadir cuatro gotas de solución de acetato de zinc 2 N por cada 100 mL de muestra y solución de NaOH 6 N hasta pH mayor a 9 que se adicionan antes de llenar totalmente la botella y tapar.

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SULFUROS
---	--------------------------

8.3 El almacenamiento debe ser a 4 °C con un máximo de 12 días.

9. INTERFERENCIAS

9.1 El método yodométrico sufre interferencias de las sustancias que reaccionan con el yodo, incluidos tiosulfato, sulfito, yoduro y varios compuestos orgánicos, sólidos y disueltos.

10. PRECAUCIONES

10.1 Para medir el sulfuro disuelto hay que eliminar antes la materia insoluble, lo que se puede conseguir produciendo un floculado de hidróxido de aluminio que se deposita, dejando un sobrenadante claro para el análisis.

10.2 Para evitar la posibilidad de resultados falsos, utilizar el método de antimonio para obtener un resultado cualitativo. Añadir a unos 200 mL de muestra, 0.5 mL de solución saturada de tartrato de antimonio y potasio y 0.5 mL de HCl 6 N. En la presencia de sulfuros se verifica con la formación de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) color amarillo.

10.3 Eliminar las interferencias debidas a sulfito, tiosulfato, yoduro y muchas otras sustancias solubles, exceptuando ferrocianuros, adicionando acetato de zinc, removiendo el sobrenadante y reemplazándolo por agua deionizada. Este mismo procedimiento se usa para concentrar los sulfuros, incluso aunque hay necesidad de remover las interferencias.

11. PROCEDIMIENTO

11.1 Verificar si la muestra está preservada adecuadamente.

11.2 Antes de realizar el análisis agregar HCl 6 N hasta alcanzar un valor de pH entre 6 y 7.

11.3 Determinación de sulfuro total.

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SULFUROS
---	--------------------------

11.3.1 Separar 200 mL de muestra en matraz de 250 mL, agregar con agitación usando una bureta la solución de yodo, hasta mantener un color amarillo mostaza, agregar 2 mL de exceso de la misma solución de yodo, agregar 2 mL de HCl 6N.

11.3.2 Titular por retroceso con solución patrón de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.025 N, al presentarse un color amarillo paja añada unas gotas de solución de almidón y continúe hasta desaparición del color azul.

11.4 Separación de sulfuros solubles e insolubles.

11.4.1 (omitir si la muestra no contiene materia en suspensión). Añadir a una botella de vidrio de 500 mL con tapón esmerilados, 1 mL (veinte gotas) de NaOH 6 N. Llenar el frasco con la muestra y añada 1 mL (veinte gotas) de solución de AlCl_3 . Tapar el frasco sin dejar aire bajo el tapón. Agitar durante un minuto o más para flocular el contenido. Variar los volúmenes de estos productos para conseguir una buena clarificación sin utilizar cantidades excesivamente grandes y para obtener un pH de 6 a 9.

11.4.2 Dejar sedimentar hasta que se pueda extraer un sobrenadante razonablemente claro con una floculación adecuada puede tardar de 5 a 15 minutos. No esperar más de lo necesario.

11.5 Eliminación de sustancias que puedan interferir o para concentrar el sulfuro.

11.5.1 Omitir en caso de muestras recientes de pozos y manantiales de azufre. Introdúzcanse 0.45 mL (nueve gotas) de solución de acetato de zinc 2 N en un frasco Winkler de 300 mL, llenar con la muestra y añadir 0.3 mL (seis gotas) de solución de NaOH 6N.

11.5.2 Tapar sin dejar burbujas de aire bajo el tapón y mezclar rotando enérgicamente. Variar el volumen de los reactivos añadidos de acuerdo con la muestra, de modo que el precipitado resultante no sea excesivamente voluminoso y se deposite con facilidad.

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SULFUROS
---	--------------------------

11.5.3 Añadir NaOH suficiente para obtener un pH > 9. Dejar que se deposite el precipitado durante 30 minutos. La muestra tratada es relativamente estable y se puede retener durante varias horas. Sin embargo si hubiera mucho hierro presente, la oxidación sería bastante rápida.

11.5.4 Filtrar el precipitado a través de papel de filtro de 4 µ, llevar a un vaso de precipitados de 250 mL y adicionar 100 mL de agua deionizada, 2 mL de HCl 6 N y añada una cantidad de solución patrón de yodo 0.025 N estimada como un exceso sobre la cantidad de sulfuro presente (hasta que perdure el color de yodo) y continuar la titulación en seguida según el procedimiento 11.5.2

12. CALCULOS

12.1 Un mililitro de solución de yodo 0.0250 N reacciona con 0.4 mg de S²⁻

12.2 Los sulfuros disueltos, expresado en mg/L, se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{mg/L S}^{2-} = \frac{[(A*B) - (C*D)] * 16000}{\text{ml_de_muestra}}$$

En donde:

A = mL de solución de yodo

B = Normalidad de la solución de yodo

C = mL de solución de Na₂S₂O₃

D = Normalidad de la solución de Na₂S₂O₃

12.3 Reportar con tres cifras significativas.

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA

SISTEMA DE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD (ISO 9000/NMX-CC)
MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

ÁREA: QUÍMICA ANALÍTICA, FISICOQUÍMICOS	TEMA: SULFUROS
---	--------------------------

13. BIBLIOGRAFÍA

13.1 APHA, A WWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th ed; Washington, 1995.

13.2 Standard Terminology to Water ASTM D 11129-90-

14. REFERENCIAS

Norma Mexicana de Carácter Voluntario. NMX-AA-84 Determinación de Sulfuros. Dirección General de Normas. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial; 1982.

XVI.1.7 DETERMINACIÓN DE CROMO TOTAL

Método de prueba: NMX-AA-051-SCFI-2001

TABLA 1: Materiales, reactivos equipos y/o instrumentos

Materiales	Reactivos	Equipos y/o instrumentos
<ul style="list-style-type: none"> • Matraces de aforación de 50 mL • Micropipeta • Probeta de 10 mL • Vasos de teflón • Embudo de vidrio • Filtros Whatman de 125 mm Dia • Pipeta graduada de 10 mL 	<ul style="list-style-type: none"> • Agua grado reactivo (H₂O) • Ácido nítrico concentrado (HNO₃) • Estándares de cromo de 1000 mg/L. 	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrofotómetro de absorción atómica • Digestor de microondas • Balanza analítica

Procedimiento

- 1.-Tomar 50 mL de muestra
- 2.-Vaciar la muestra al vaso de teflón
- 3.-Colocarle 5 mL de ácido nítrico concentrado y 2 mL de ácido clorhídrico.
- 4.-Colocarle una membrana de ruptura al vaso de teflón, armar el vaso y cerrarlo a 70 psi
- 5.-Programar el digestor:

	Presión	Rampa	Mantener	Temperatura
Fase 1	80-120 psi	5:30	35:00	175 °C

- 6.-Programar la potencia en vase al número de vasos a digerar como lo muestra el siguiente cuadro.

No vasos	Potencia
1 a 3	300
4 a 6	600
7 a 9	900
10 a 14	1200

- 6.-Esperar los cinco minutos de enfriamiento y dejarlos en la campana a que se enfríen.
- 7.-Abrir los vasos y filtrar la muestra en un matraz de aforación de 50 mL, aforar con agua grado reactivo.
- 8.-Preparar el equipo y los estándares según el metal como lo indican las tablas 2 y 3.
- 9.-Optimizar el equipo (alineación de la lámpara, estequiometría de la flama, flujo, distancia de la esfera de impacto), hacer la curva de calibración y leer las muestras.

TABLA 2: Condiciones de operación del equipo

Parámetro	Combustible	Oxidante	Estequiometría de la flama	λ (nm)	Conc. Lineal
Cromo	Acetileno	Aire	Reductora	357.9	0-15 mg/L

TABLA 3:Concentraciones de estándares

Std	CROMO				
	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5
Concentración mg/L	0	1,5	3,0	6,0	9,0
Volumen de estándar μ L	0	150	300	600	900

Cálculos

Los cálculos los realiza el equipo empleando la ecuación de la recta

$$y = mx + b$$

Donde:

y = absorbancia

m = pendiente

x = concentración

b = ordenada al origen

$$\text{mg/L de cromo} = \text{mg/L de cromo} \times \text{Factor de dilución}$$

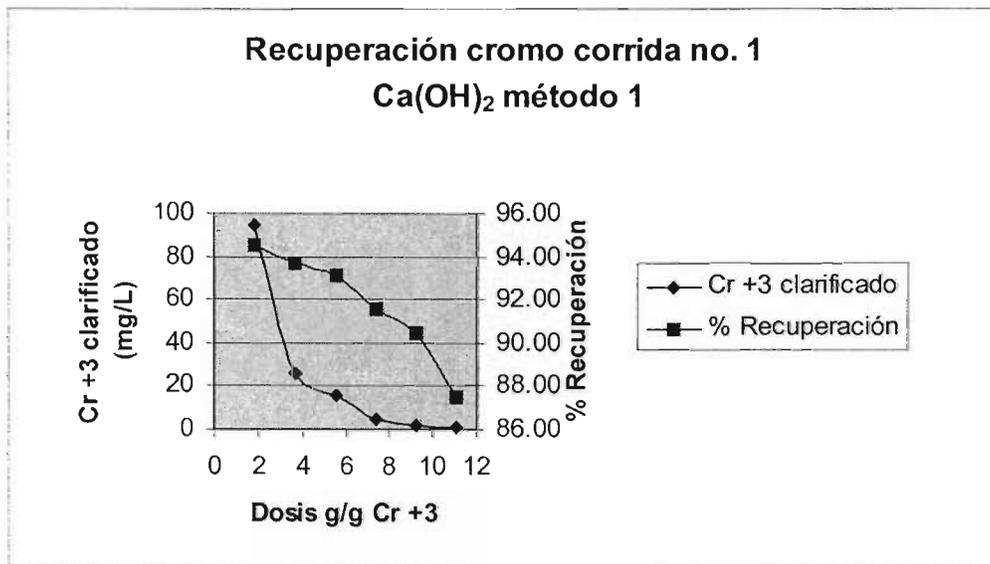
Reportar los resultados en mg/L de cromo.

ANEXO No. 3

Recuperación del cromo trivalente con los distintos precipitantes

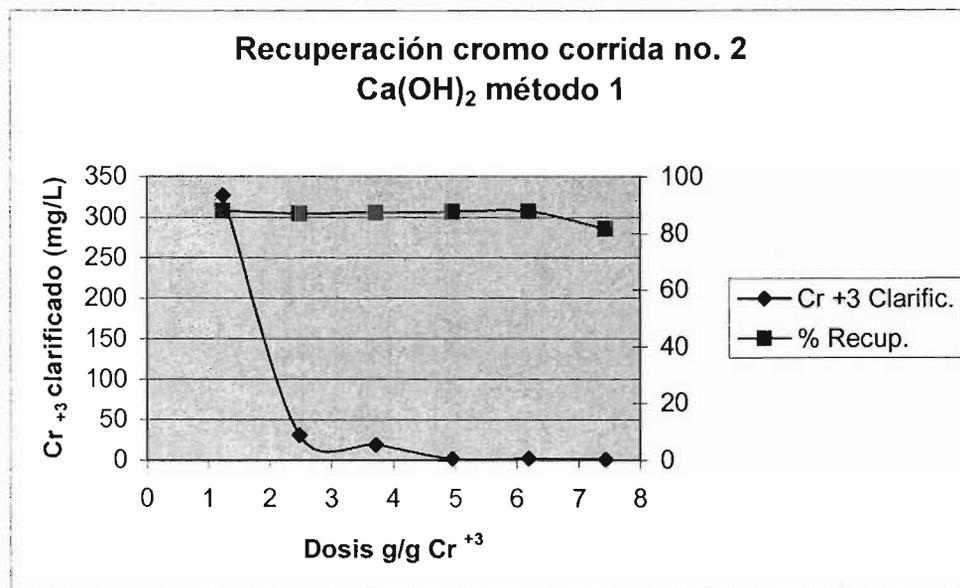
Para el precipitante de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la corrida No. 1 se

Dosis (mg/L)	Cr+3 Inicial (mg/L)	Dosis g/g Cr+3	Cr+3 Clarific (mg/L)	% Recuper (metodo 1)
5000	2701	1.85	94.25	94.54
10000	2701	3.70	26.2	93.67
15000	2701	5.55	15.3	93.14
20000	2701	7.40	4.7225	91.59
25000	2701	9.26	1.9925	90.42
30000	2701	11.11	0.713	87.44



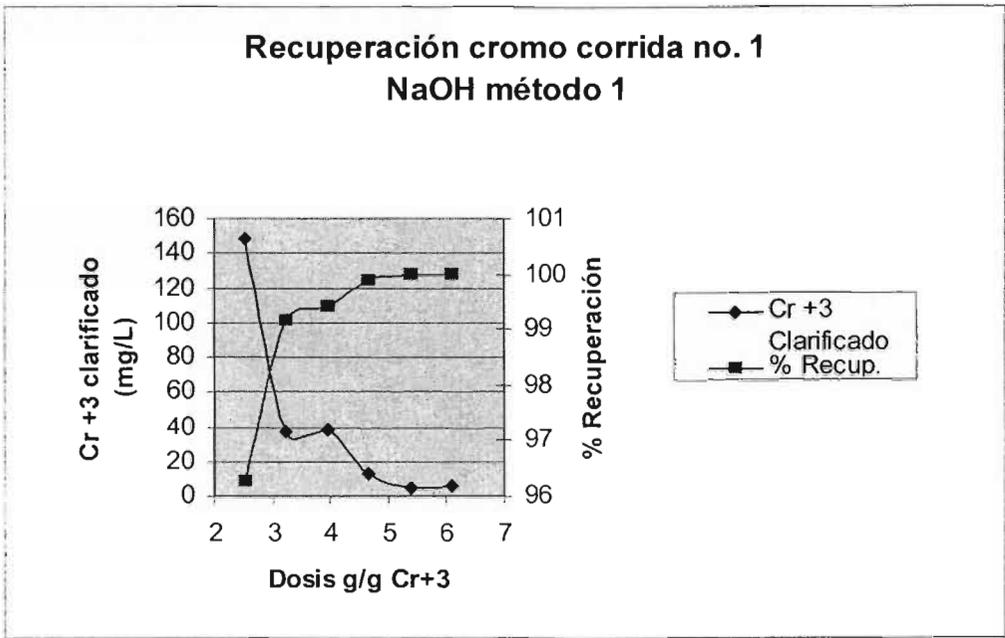
Para el precipitante de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la corrida No. 2

Dosis (mg/L)	Cr+3 Inicial (mg/L)	Dosis g/g Cr+3	Cr+3 Clarific (mg/L)	% Recuper (metodo 1)
5000	4037	1.24	326.65	87.93
10000	4037	2.48	31.12	87.03
15000	4037	3.72	19.39	87.38
20000	4037	4.95	1.82	87.67
25000	4037	6.19	2.30	87.70
30000	4037	7.43	1.39	81.65



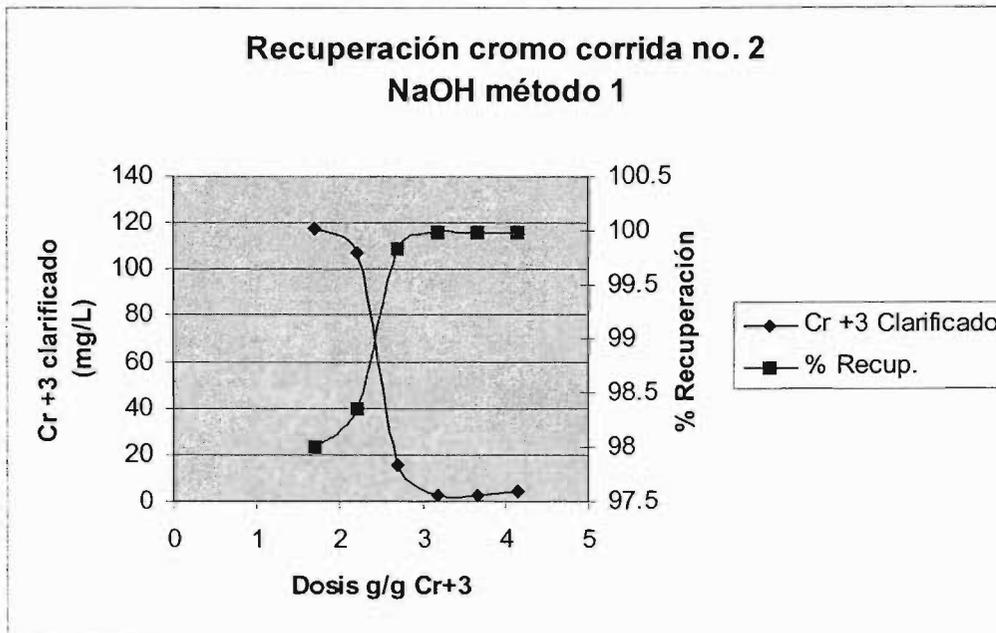
Precipitante NaOH en la corrida número 1

Dosis (mg/L)	Cr+3 Inicial (mg/L)	Dosis g/g Cr+3	Cr+3 Clarific (mg/L)	% Recup.
7000	2787	2.51	148.84	96.26
9000	2787	3.23	36.55	99.15
11000	2787	3.95	37.69	99.41
13000	2787	4.66	12.72	99.88
15000	2787	5.38	4.09	99.98
17000	2787	6.10	5.96	99.97



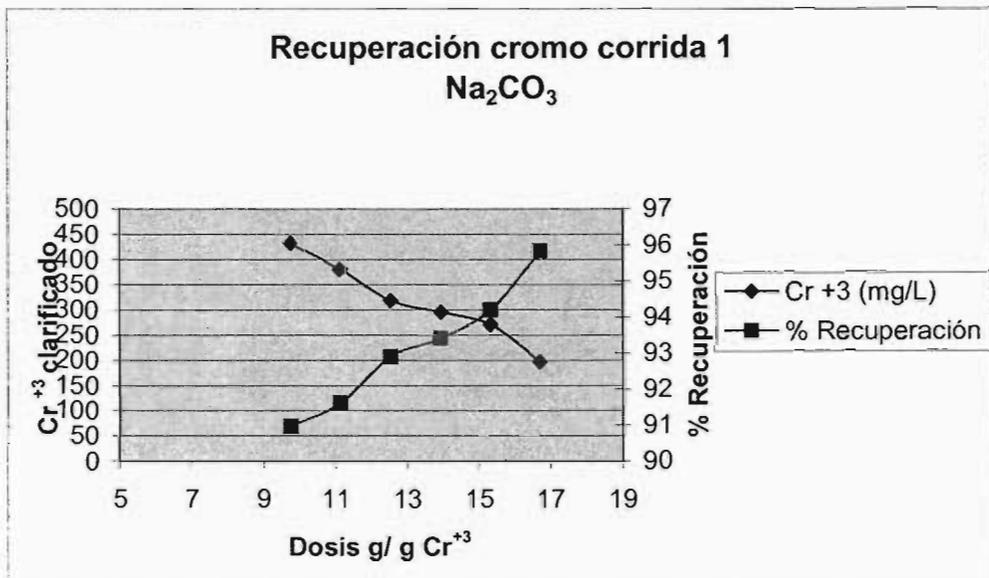
Precipitante NaOH en la corrida número 2

Dosis (mg/L)	Cr+3 Inicial (mg/L)	Dosis g/g Cr+3	Cr+3 Clarific (mg/L)	% Recuper
7000	4096	1.71	117.22	98.00
9000	4096	2.20	107.03	98.35
11000	4096	2.69	15.91	99.83
13000	4096	3.17	2.83	99.98
15000	4096	3.66	3.00	99.99
17000	4096	4.15	3.98	99.99



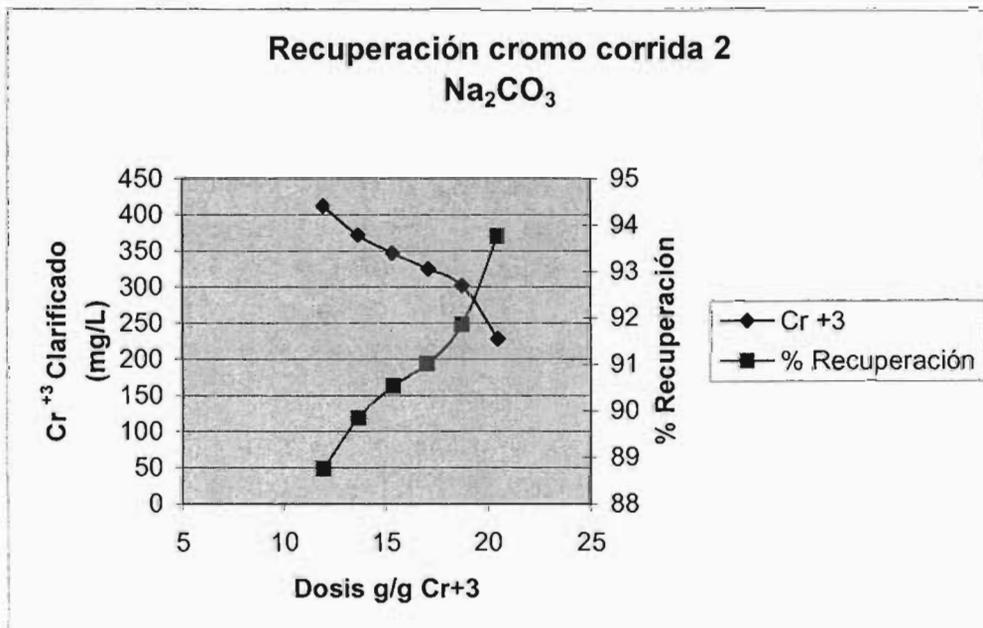
Precipitante Na_2CO_3 en la corrida número 1

Dosis (mg/L)	Cr+3 Inicial (mg/L)	Dosis especific (mg /mg Cr +3)	Cr+3 Clarific (mg/L)	% Recuper
35000	3589	9.75	432.31	90.97
40000	3589	11.15	380.96	91.61
45000	3589	12.54	318.62	92.90
50000	3589	13.93	295.41	93.42
55000	3589	15.32	270.75	94.19
60000	3589	16.72	197.20	95.82



Precipitante Na_2CO_3 en la corrida número 2

Dosis (mg/L)	Cr+3 Inicial (mg/L)	Dosis especific (mg /mg Cr +3)	Cr+3 Clarific (mg/L)	% Recuper
35000	2931	11.94	412.11	88.75
40000	2931	13.65	371.86	89.85
45000	2931	15.35	346.60	90.54
50000	2931	17.06	325.14	91.01
55000	2931	18.76	301.93	91.86
60000	2931	20.47	228.48	93.76



ANEXO 4

Generalidades del diseño y análisis experimental

Observaciones generales

Siempre que se planea un trabajo experimental se debe tener presente dos aspectos importantes: el diseño experimental y el análisis estadístico de los datos. Mediante el diseño de experimentos se planea el trabajo para reducir las variaciones en un experimento, amplificar el efecto del tratamiento, así adquirir una cantidad específica de información a un costo mínimo (Mendenhall, 1979).

De acuerdo con Montgomery (1991), los puntos importantes que se deben considerar cuando se emprende un trabajo experimental son:

- Comprensión y planteamiento del problema
- Elección de factores (o tratamientos) y niveles
- Selección de la variable de respuesta (o variable dependiente)
- Elección del diseño experimental
- Realización del experimento
- Análisis de datos
- Conclusiones y recomendaciones

Las tres fuentes de dificultad más grandes a las que se enfrenta son:

Error experimental o ruido

Confusión entre correlaciones

Complejidad de los efectos estudiados

Diseño factorial 3³

Los diseños factoriales son más eficientes que los diseños de un factor a la vez y son necesarios porque pueden presentar las siguiente ventajas:

- Se logra una gran eficiencia en el uso de los recursos experimentales disponibles.
- Se obtiene información respecto a las diversas interacciones
- Los resultados experimentales son aplicables en un rango más amplio, debido a la combinación de los diversos factores.

- Existe una ganancia debido a la reproducción latente que surge de un arreglo factorial.
- Además permiten estimar los efectos de un factor en diversos niveles de los otros factores .

En el diseño factorial 3^3 existen tres niveles por cada uno de los tres factores (variables independientes) arreglados de tal forma que se prueban simultáneamente todas las combinaciones posibles. Este diseño es útil cuando se tiene interés por conocer la curvatura de la superficie de respuesta. El manejo de tres niveles permite modelar cuadráticamente la relación entre la respuesta y cada factor. Una forma de representar los niveles de los factores, es mediante los dígitos -1 correspondiente al nivel inferior, 0 nivel intermedio y 1 nivel superior. La matriz que se genera se representa en la tabla siguiente:

Matriz para diseño 3^3

No. Prueba	Factor A	Factor B	Factor C
1	-1	-1	-1
2	0	-1	-1
3	1	-1	-1
4	-1	0	-1
5	0	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	1	-1
8	0	1	-1
9	1	1	-1
10	-1	-1	0
11	0	-1	0
12	1	-1	0
13	-1	0	0
14	0	0	0
15	1	0	0
16	-1	1	0
17	0	1	0
18	1	1	0
19	-1	-1	1
20	0	-1	1
21	1	-1	1
22	-1	0	1
23	0	0	1
24	1	0	1
25	-1	1	1
26	0	1	1
27	1	1	1

Análisis de varianza para un diseño 3^3

Si todos los factores del experimento son fijos, fácilmente puede formular y probar las hipótesis acerca de los efectos principales y de las interacciones. El objetivo del análisis de varianza es identificar las variables independientes importantes en el estudio y determinar cómo interactúan y afectan a la respuesta, es decir la variable dependiente.

El modelo para un análisis de varianza de tres factores es:

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijk}$$

Donde:

$$i = 1, 2, \dots, a$$

$$j = 1, 2, \dots, b$$

$$k = 1, 2, \dots, c$$

a, b y c representan los niveles de los tratamientos A, B, y C, respectivamente, μ es el promedio general alrededor del cual se supone que están fluctuando las observaciones, τ , β , γ son las componentes que representan el efecto principal de los tratamientos, $(\tau\beta)$, $(\tau\gamma)$ y $(\beta\gamma)$ son las componentes de las dobles interacciones, $(\tau\beta\gamma)$ representa el efecto de la triple interacción y ε es la componente que representa el error experimental.

Cuando se realiza una sola réplica, la varianza del error no se puede estimar, es decir el efecto de la triple interacción y error experimental no se puede separar en forma clara. Se dice entonces que la triple interacción está confundida con el error, y se obtiene la media de cuadrados como un residual por diferencia. Por lo tanto el modelo anterior se expresa como:

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + \varepsilon_{ijk}$$

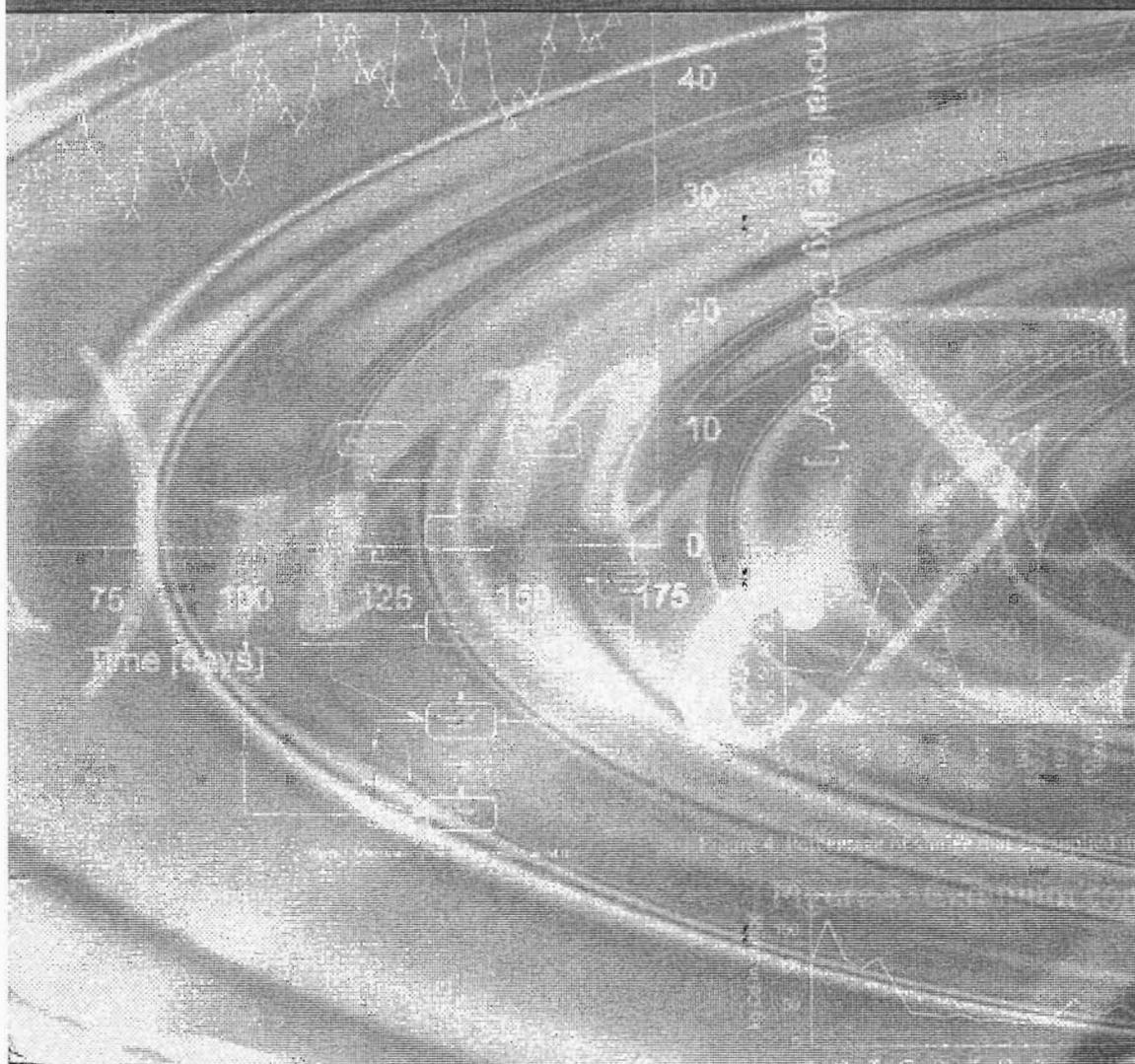
ANEXO 5

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Water Science & Technology

Wastewater Reclamation and Reuse IV

Issue Editor: B. Jimenez



Alternative treatment strategy for tannery water reuse and material recovery

P. Mijaylova Nacheva, G. Moeller Chávez and M. Juárez Herrera

Mexican Institute of Water Technology, Paseo Cuauhnáhuac 8532, Col. Progreso, Jiutepec, Morelos; C.P. 62550, México (E-mail: petiam@taloc.imta.mx)

Abstract Most tanneries use conventional systems for treatment of the mixture of all production effluents. Such an approach makes it possible to meet environmental regulations, but because of the high cost of the treatment facilities, its implementation has been scarce, especially in developing countries. With the waste reduction-elimination concept in view, an alternative strategy for water management is proposed based on individual treatment of the effluents from different processing steps to obtain multiquality recycled water for various reuse purposes, materials recovery and complete reuse of treated water. The methodology includes a database generation of tanneries in Mexico, a mass balance and pollution index determination, formulation of water management scenarios and technical-economical evaluation. To replace the traditionally used sulfide oxidation, a sulfide recovering was proposed. Chromium, grease and protein recovery were considered too. The proposed alternative allows a 90% fresh water reduction, the recovery of more than 95% of chromium and sulfide, 90% of grease, 85% of protein and zero discharge of wastewater. Simultaneous implementation of various water saving methods using in-house wastewater treatment techniques for recovering of chemicals and sub-products reduces substantially the cost of water management.

Keywords Material recovery; tannery water management; wastewater reuse

Introduction

The leather tanning and finishing industry has high water consumption and, respectively, generates great amounts of wastewaters with a very complex composition; large quantities of solids and organic material, nitrogen, salts, in addition to some specific pollutants such as chromium and sulphide. The conventional wastewater treatment, usually applied to the mixture of effluents from all production processes, makes use of solids separation and biological treatment. Such approach is a difficult challenge for economical wastewater treatment (Thorstensen, 1997; ETPI, 1998). To meet water and chemical saving objectives, spent solution recycling was implemented in the unhairing, tanning and pickling processes. Recycling of unhairing liquors after previous sedimentation of insoluble substances allowed important savings, such as 50% reduction of sulphide, 40% of lime and 60% of process water (Slabbery, 1980). The recycling with simply complementing the exhausted chromium solutions reduced chromium loss by 25–35%. Grease and solids pre-separation allowed increasing the amount of the cycles (Carre *et al.*, 1983; U.S. EPA, 1977). The conservation measures reduced the water consumption but they failed to reduce substantially the pollution load. Despite of relatively low water quality requirements for processing water, the implementation of water reuse in a high proportion has been difficult because of the high wastewater treatment costs. The search for alternative technologies was stimulated by the acceptance of the waste minimization-elimination strategy. Modifications of processes and techniques of greater exhaustion of the baths have been implemented, which allowed to reduce the losses of the used reagents and their concentration in the wastewater. For example, chromium in the exhausted baths was reduced from 4–8 g/l to 2–5 g/l (U.S. EPA, 1977, 1980; Carre *et al.*, 1983; Covington, 1989). Individual treatment of specific

effluents was further proposed to avoid dilution of toxic pollutants. Some of them made possible recuperation of materials simultaneously with the reduction of contaminants in the mixed total effluent (UNIDO, 1991; Thorstensen, 1997). Such is the case of chromium removal and recovery by alkaline precipitation, followed by filtration and acidification of obtained $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (U.S. EPA, 1977, 1980; Carre *et al.*, 1983; Lollard, 1985; Thorstensen, 1997). In Mijaylova-Nacheva *et al.* (2003) it was demonstrated that chromium can be recovered by almost 98% through precipitation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH or Na_2CO_3 and settling. Greater efficiencies at lower doses were obtained with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, with up to 99.88% removal of the Cr^{3+} at doses of 2.3–3.3 g/g Cr^{3+} ; sedimentation and compression were more effective for the separation of the precipitate. In addition to removing chrome, the precipitants remove almost 50% of the COD. They also can remove TSS, 80% when using hydroxides and 45% when using Na_2CO_3 . The use of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ results in a 30% reduction in water salinity, while NaOH and Na_2CO_3 are unable to affect this parameter. The precipitate separation rate by sedimentation can be almost doubled using laminar modules. Since the effluent from liming process contains sulphides in a high concentration, and, since any mixing of this wastewater with other effluents, related to pH drops, causes a dangerous stripping of H_2S , a pre-treatment of this effluent was suggested to remove sulphides before mixing with the rest of wastewater. One method is the precipitation of sulphides with ferric salts and the separation of precipitate in settlers. This treatment creates great quantities of sludge (Thorstensen, 1997; Carre *et al.*, 1983), which is the reason why the method of catalytic oxidation of sulphides with air oxygen in the presence of manganese catalyst is used more widely. This treatment allows more than 98% sulphide removal with a manganese dose 0.05–0.15 $\text{gMn}^{2+}/\text{gS}^{2-}$ at 3–4 h of aeration (U.S. EPA, 1977). By applying this method, the sulphide concentration in the total effluent can be reduced 3.5 times. Besides, an additional 6–9% reduction of COD is obtained. After the sulphide oxidation, proteins can be removed and recovered from unhairing waste applying acidification to pH of 3.2–3.9 for protein precipitation, settling and dehydration. This treatment allows 65% protein recovery, more than 99% TSS removal and 70–80% COD removal in unhairing effluent (EPA, 1980). Oil and grease can be removed by simple gravity flotation where 95% removal can be reached in one hour of retention time (U.S. EPA, 1977). Previous acidification causes de-emulsification and enhances O&G removal. As the reuse and recovery programs allow lower treatment costs, the possibilities to implement water management strategies with higher or complete recycling are greater. The leather tanning sector in Mexico is not economically profitable and few tanneries have implemented proper wastewater treatment to meet environmental standards. Only few industries practice recycling of spent solutions. The lack of comprehensive pollution control systems in the sector has produced serious environmental problems. The objective of this study was to develop an alternative management strategy for the tannery effluents in Mexico which allows water recycling and valuable material recovery, providing adequate water quality for in-plant processes and also meeting environmental criteria in a cost effective manner.

Methods

The study was carried out applying a systematic approach consisting in several steps. First, a review of the Mexican leather sector was done, defining priority sub-sectors. Technical information was obtained from reports of the National Water Commission, environmental audits applied to 20 factories, Leather Industry Chambers databases, and previous studies conducted by different Mexican institutions. Selected factories were visited to obtain effluent characterization and to create databases for the leather industry. Based on this data, water use and wastewater generation analysis was performed, classifying the information by production categories. A water consumption index, plus a wastewater quantities index

and characteristics, were determined globally and per operational phases. The next step was a comparative evaluation of potential reuses and recycles. Following this, reuse, recycling and recovery schemes were developed. The evaluation of the schemes consisted of flow calculation and determination of the scenarios' effect on the water balance and water chemistry at each point of the water management system. After that a conceptual design was done, consisting of computer-assisted sizing of water treatment systems and cost estimation, based on local construction, equipment and operation costs valid in Mexico for 1999. Unit costs for water treatment to meet environmental legislation were compared against the costs for reuse and recovery implementation and against taxes which have to be paid in case of discharging without treatment. Thus, the most cost-effective option was selected.

Results and discussion

Profile of the leather industry in Mexico

The leather tanning and finishing industry in Mexico is characterized by a great diversity of production processes which depend on used raw materials, the type of final product, tannery size and location. The complete manufacturing process involves three phases: beamhouse, tanning (with trivalent chromium or vegetable tans) and finishing. For decades the main activity has been the manufacturing of footwear leather and the main raw material the bovine hides. Currently about 6.5 million (134,550 t) hides and skins are processed annually, 72% of these are bovine hides. The Mexican Ministry of Commerce and Industry (SECOFI) classifies industrial units by their size considering the number of employees. According to this criteria, tanneries are classified as large, medium, small and micro scale units, with the following number of employees: more than 501, 101–500, 31–100 and less than 30 respectively. The production per category is: more than 45, 8–45, 1–8 and less than 1 t of hides per day respectively. Micro scale units generate 28.7% of the total leather production, they are generally semi-mechanized and located in urban areas. Small tanneries generate 44.2% of the total production, medium size units 18.7% and the large ones 8.4%. Almost 30% of the industries apply hair-saving methods for unhairing, while the rest use hair-burning methods. The chrome-tanning method is applied in 90% of the tanneries. The technical visits made during the study and the review of technical audits revealed that the large and middle scale tanneries generally apply a complete process of manufacturing, they work mainly bovine hides. However, they can have different final products as they can combine different forms of tanning and different finishing operations. The diversity is greater in the small scale tanneries. Almost all tanneries that work lamb, goat and pig skins are small or micro scale units. Some small tanneries have the complete process, others do only unhairing and tanning. Still others are dedicated only to the finishing of already tanned sub-product (wet blue). Most of the sole leather tanneries are small scale units. The diversity of process combinations in the micro scale units is immense and systematic sub-classification is impossible. The leather sector review identified the following tannery categories as predominant in Mexico and adequate for global analysis of their water management:

1. Large and middle scale tanneries for bovine hides with the complete hide processing (Beamhouse + Chromium Tanning + Finishing);
2. Small scale tanneries for bovine hides with the complete hide processing;
3. Small scale tanneries for bovine hides including only Unhairing and Chromium Tanning;
4. Small scale tanneries for bovine leather with Finishing only;
5. Small scale tanneries for sole leather, complete process but with Vegetable Tanning.

Water consumption, wastewater generation and characteristics

The calculated water consumption and wastewater generation indexes for the defined above tannery categories are presented in Table 1. The data shows that 21–63 m³ of water is used for the conversion of one ton of raw material into leather in Mexico. The water consumption distribution per processing stages is presented in Table 2. More than 80% of the water is used for processes from raw to wet blue. Wastewater effluents are distributed in a similar way. Only eight bovine tanneries had a complete characterization of their process effluents, all of them were units with the complete hide processing (Table 3). It can be observed that when chromium tanning is applied, the tanning effluent represents only 2% of the wastewater, but contains 98% of the total chromium discharged from the tannery. The effluent from liming represents 10% of the total wastewater flow and has the highest sulphide content. This effluent has also the highest concentration of TSS, COD, O&G and TKN. According to the mass balance done, this effluent contains 60% of all TSS quantity generated, 86% of total S²⁻, 48% of the organic matter, 60% of total O&G, 44% of the TKN, 28% of the NH₄⁺. Generally tanneries do not monitor washing effluents. Data referring to these effluents, and presented in Table 4 as averages, were obtained from characterizations done in two bovine processing tanneries. Washing effluents have much smaller concentrations than process ones. The characteristics of total wastewater flows per category, which was used in the balance analysis for the treatment and water reuse options, are presented in Table 5.

Wastewater treatment, reuse and material recovery

Current state. There are few tanneries in Mexico with appropriate wastewater treatment plants, only one percent of the total. Most of the tanning units apply only separation processes, screening and settling or chemically enhanced settling. Only two tanneries have additional biological treatment and they apply catalytic oxidation for sulfide removal as well. Several industries use recirculation of the unhairing, pickeling and tanning spent liquors. There are only two cases of separate chromium precipitation and two other cases where grease recovery has been done.

Table 1 Water consumption index and wastewater index for bovine processing leather industry

Parameter	Leather industry categories*				
	A	B	C	D	E
Water consumption per t of raw material, m ³ /t	49–56	52–63	34–41	21–25	53–59
Wastewater per t of raw material, m ³ /t	44–50	47–56	31–37	20–24	48–54

Table 2 Percentage of water used in different bovine hides processing stages in Mexican tanneries

Process	Leather industry categories				
	A	B	C	D	E
Pre-soak wash/soaking/soak-wash 10.4/10.4/10.4	9.2/9.2/9.2	10.3/10.3/10.3	12.4/12.4/12.4	–	–
Liming and un-hairing/washings	10.0/8.8	10.2/8.5	12.1/10.2	–	10.4/8.8
De-liming/bating/degreasing	4.4/4.4/4.4	4.2/4.2/4.2	5.1/4.9/5.1	–	4.4/4.4/4.4
Washings	17.0	16.0	18.7	–	17.4
Pickling/tanning/washings	2.0/1.8/2.0	2.0/2.0/2.4	2.3/2.5/2.2	–	2.2/2.6/2.7
Water from raw to wet blue	82.4	84.6	100.0	–	88.7
Neutralization, re-tanning/washing	5.3/4.1	5.5/3.3	–	33.7/22.1	2.2/2.2
Fat liquoring and dyeing/washing	4.1/4.1	3.3/3.3	–	22.1/22.1	3.2/3.7
Water in wet finishing	17.6	15.4	–	100.0	11.3

Table 3 Characteristics of effluents in bovine tanneries with the complete manufacturing process

Parameter	Process effluents								
	Soak	Liming	De-liming	Pickling	Cr tanning	Tannins tanning	Re-tanning	Fat liquoring	Dyeing
pH	7.5	12.9	8.20	2.4	4.3	4.9	4.68	4.9	4.28
TSS, mg/l	6,955	25,310	1,813	1,315	1,200	9,350	960	675	521
COD, mg/l	9,268	29,660	8,800	7,620	11,490	38,570	5,151	7,587	8,033
BOD ₅ , mg/l	7,920	10,780	4,200	3,880	5,700	12,970	2,230	2,517	3,607
O&G, mg/l	243	628	199	148	412	480	0	114	200
Sulphides, mg/l	5	3,660*	430	2	30	0	171	149	141
Conductivity, mS/cm	84.3	32.9	27.2	79.4	77.1	76.7	11.0	8.7	9.0
TKN, mg/l	360	2,730	2,205	1,109	820	1,266	510	275	220
NH ₄ -N, mg/l	174	742	1,210	647	719	940	255	140	189
Cr ³⁺ , mg/l	0	0	0	0	4,560	0	50	2	1

Note: *When hair-burn method is used. The average obtained for hair-save spent liquors was of 1,860 mg/l

Table 4 Characteristics of washing effluents obtained in two bovine manufacturing tanneries

Parameter	Washing effluents					
	After liming (washing 2)	After liming (washing 3)	After degreasing	After Cr tanning	After retanning	After dyeing
pH	10.2	9.1	8.1	5.1	6.8	6.7
TSS, mg/l	895	440	380	420	998	107
COD (BOD ₅), mg/l	730 (378)	460 (170)	368 (140)	376 (127)	468 (164)	287 (117)
O&G, mg/l	106	102	83	92	86	129
Sulphides, mg/l	230	28	8	0	0	3
Conductivity, mS/cm	3.8	2.1	2.2	8.3	9.4	3.1
TKN (NH ₄ -N), mg/l	190 (95)	100 (40)	52 (33)	148 (65)	-	136
Cr ³⁺ , mg/l	0	0	0	42	110	-

Table 5 Characteristics of the mixed tannery effluent for the established categories

Parameter	Mixed effluents for different leather industry categories				
	A	B	C	D	E
TSS (VSS), g/l	3.08 (2.21)	2.86 (1.90)	3.59 (2.74)	0.61 (0.53)	3.22 (2.19)
COD, mg/l	9,320	8,460	9,400	4,980	9,080
BOD ₅ , mg/l	7,220	6,420	7,590	4,180	7,420
O&G, mg/l	152	148	168	85	152
Sulphides, mg/l	442	398	511	108	440
TKN (NH ₄ -N), mg/l	551 (293)	520 (282)	611 (317)	279 (172)	580 (308)
Cr ³⁺ , mg/l	57	51	73	22	0

Requirements for discharge and reuse. Rivers, the most frequent receiving body for tannery wastewaters in Mexico, are divided in three categories: those used for agricultural irrigation (almost 80% of the rivers), for urban public use and for the protection of aquatic life (NOM-001-ECOL-1996). For the first category, the TSS and BOD₅ maximum permissible limit is of 150 mg/l. Limits for O&G, N_{total}, P_{total} and Cr_{total} are established at 15, 40, 20 and 1 mg/l respectively. The requirements are higher for the last two categories. According to the Federal Law of Water-Related Rights (1997), industries which do not meet established requirements have to pay depending on the amount of the pollution discharged. Water quality requirements for leather processing are: TSS<500 mg/l; Hardness<180 mg/l and Fe<0.3 mg/l for neutralization water and washing before dyeing, water for fat liquoring and dyeing; Hardness<350 mg/l for washing after liming, de-liming and tanning; for soaking, liming and pickling there are no restrictions for hardness (Thorstensen, 1997).

P. Mijangoya Nachava et al.



Wastewater treatment for accomplishing environmental norms. Based on the wastewater characteristics indicated in Table 5, physical-chemical and biological treatments are required to fulfill the normative requirements. The treatment considered in the comparative evaluation included: screening, equalization; coagulation with $Al_2(SO_4)_3$ and $Ca(OH)_2$, sedimentation, activated sludge and chlorination. Additional reduction of TKN was needed for the strictest receiving category. Design and evaluation considered aerobic sludge stabilization. Pre-treatment of un-hairing and tanning effluents using catalytic oxidation and Cr removal can reduce TSS, COD, TKN and O&G in the total effluent almost twice, S^{2-} more than 3 times, and Cr^{3+} more than 4 times.

Options for water reuse and material recovering. Water balance indicated that the potential for substitution of fresh water by recycled, without hardness restrictions, is 40% of water consumption. This quantity represents about 45% of generated wastewater. For leather category D, this alternative does not exist because of the higher hardness restrictions for processing water. Considering the specific characteristics of the effluents from different leather manufacturing processes and focusing the possibility of maximizing the water reuse and material recovery simultaneously with the regulatory compliance, three wastewater management alternatives were developed and compared:

Option 1. Liming effluent will be submitted to catalytic oxidation for sulphide removal, followed by grease and protein recovery. Treatment of tanning effluent will be applied to recover chromium. All effluents will be mixed and subjected to chemically assisted primary treatment. Then 45% of this flowrate (Q) will be recycled to pre-soak wash, soaking, soakwash, liming and pickeling. The rest will be submitted to biological treatment, to meet the normative requirements (Figure 1).

Option 2. The same as Option 1, but adding tertiary treatment (Figure 1). In this case, demineralization makes it possible to fulfill the water quality requirements for all manufacturing processes, that is why a complete recycling of the treated wastewater can be done.

Option 3. Pre-treatment of the wastewaters from un-hairing and first washing will be done applying sulphide, protein and grease recovering (Figure 2). The wastewater is pumped into a reactor where it is acidified to pH of 4.0–4.5. At this pH range sulphide is released as H_2S , proteins precipitate and O&G is de-emulsified. The low solubility of H_2S allows an effective stripping by 2–3 h aeration at $50\text{--}90\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (Churbanova *et al.*, 1984). The air carries the H_2S to a scrubber with NaOH. The strong alkaline solution of Na_2S obtained can be used in un-hairing process. Once aeration is finished, sedimentation is done for 1–2 h, protein and greases are separated and processed. This system solves the problem of sulphide removal providing 97–99% efficiency, allowing also 90–97% TSS removal, 60–65% COD removal and 70–75% TKN removal. The recovery of sulphide, protein and grease is 95, 65 and 90% respectively. The effluent of this process will be mixed with wastewater from second and third washings and submitted to lime softening. Washing waters after degreasing will be submitted only to simple settling. Chromium recovery will be done as in Options 1 and 2. The treated water from this treatment will be mixed with the above mentioned two effluents and reused in pre-soak wash, soaking and soak-wash. The effluents from the rest of the manufacturing processes, 68% of the total generated wastewater (Q), will be received in homogenization tank and submitted to physical-chemical treatment. Part of this effluent, 13% of Q, will be reused for liming and pickeling. The rest of the flowrate will be submitted to biological treatment, softening, filtration, ion exchange and disinfection. In this way the quality requirements of the rest of the manufacturing processes can be reached and the wastewater completely recycled.

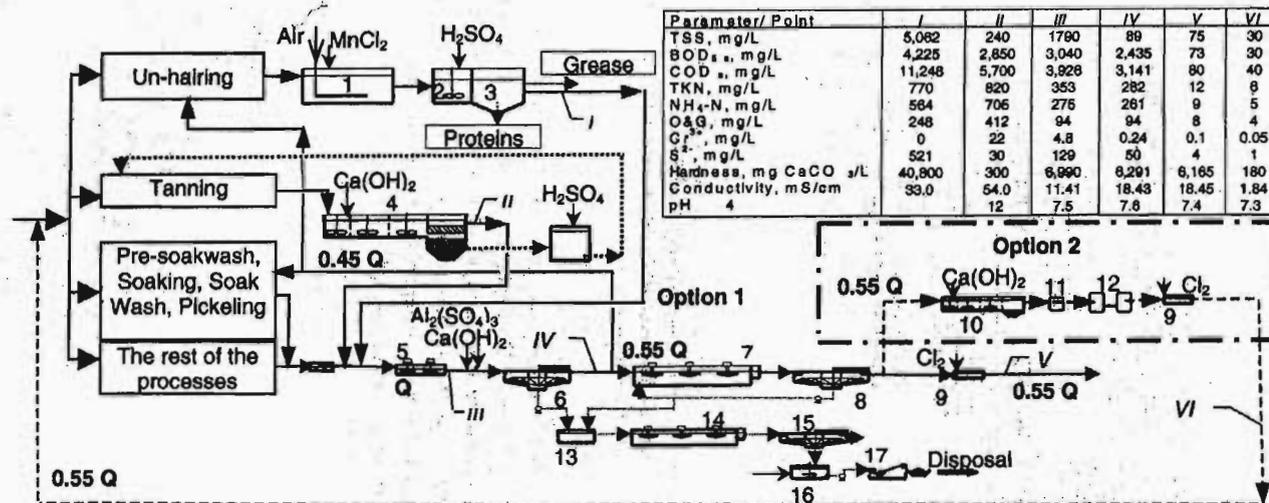


Figure 1 Wastewater and reuse options 1 and 2 for leather categories A and B: 1 – Sulphide oxidation; 2 – Acidification; 3 – Protein and grease separation; 4 – Chromium removal and recovering; 5 – Equalization; 6 – Coagulation-sedimentation; 7 – Activated sludge extended aeration; 8 – Secondary sedimentation; 9 – Chlorination; 10 – Lime softening; 11 – Filtration; 12 – Ion exchange; 13 – Sludge holder; 14 – Aerobic digestion; 15 – Thickener; 16 – Conditioning; 17 – Sludge dehydration

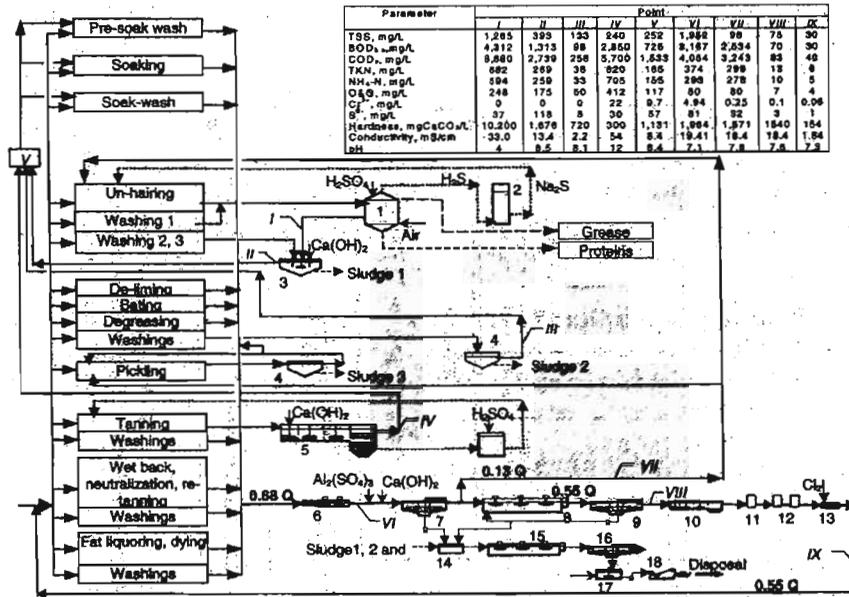


Figure 2 Schematic representation of option 3 for leather category A and B: 1 – Sulphide, grease and protein removal by acidification, stripping and settling; 2 – Na₂S recovering; 3 – Lime softening; 4 – Settling; 5 – Chromium removal and recovering; 6 – Equalization; 7 – Coagulation-sedimentation; 8 – Activated sludge reactor; 9 – Secondary sedimentation; 10 – Lime softening; 11 – Filtration; 12 – Ion exchange; 13 – Chlorination; 14 – Sludge holder; 15 – Aerobic digestion; 16 – Thickener; 17 – Conditioning; 18 – Dehydration

The three options relate to tannery categories A, B, C. In the case of industrial units which do only finishing (category D), the options described above are not applicable. In this case all effluents have to be mixed and submitted to primary and secondary treatment as indicated on Figure 1, after which additional tertiary treatment is needed to meet the recycling requirements. In the case of category E, all options are applicable, the only difference consists of the treatment of tanning effluent which will involve physical-chemical treatment for partial tannins recovery. The effect of the reuse options on water characteristics in different points of the water management systems for leather categories A and B is presented on Figures 1 and 2. The balances for the rest of the categories were done in a similar way. Option 1 reduces the fresh water consumption by 40%, while Options 2 and 3 by almost 90%. Cost-benefit analysis of chromium recovery systems for leather categories A, B and C showed a pay-back period of 1.8–3.2 months. The annual economic benefit for a large tannery was calculated to be almost 341,000 USD; for category B and C, the amounts are almost five times smaller. These benefits were considered in the three proposed options for leather categories A, B and C. At current costs of chemicals in Mexico, the sulphide recovering method (Option 3) does not offer economical benefits if taking in account only the sulphide recovery, but when proteins and greases recovery is considered, the economical benefit is 144,000 USD/year. This benefit makes possible to cover the needed investment in a pay-back period of 7 month for category A. For categories B, C and E, the pay-back period was calculated to be 10–12 month.

The investment for Option 1, category A, was calculated to be 855,000 USD, while operation and maintenance cost was 940,000 USD/year. Considering an annual depreciation rate of 0.12, a 15 year period for investment recovering, the economical benefits of

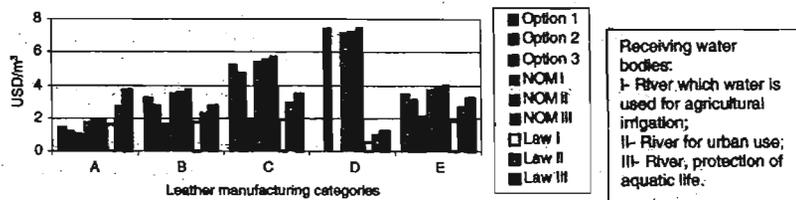


Figure 3 Unit costs for wastewater treatment and reuse in leather industry

material recovering and water saving, the unit cost for this case was calculated to be 1.46 USD/m³. The costs for all options and categories were obtained in a similar way. Additionally, the costs of wastewater treatment for meeting legal requirements and the payment for discharging without treatment were calculated. All unit costs obtained are presented in Figure 3. As can be seen, the unit costs of Option 1 and 2, as well as the unit cost of wastewater treatment for discharging to a receiving body for small tanneries, are more than twice higher compared with costs for large tanneries. The difference is not so pronounced in the case of Option 3. All reuse options for category A have unit costs lower than the minimum payment according to the Federal Law of Water Related Rights, and lower costs than those for wastewater treatment to meet the normative requirements. Option 3 has the lowest unit cost. For category B, reuse options have lower unit cost than wastewater treatment of the mixed effluent, but only Option 3 has a cost lower than the minimum payment according to the Law. Similar is the case of category C and E. Option 3 has a slightly higher cost than the minimum Law payment for discharge only in the case of category E. This is the most economic reuse option with highest material conservation benefits. Option 3 can be recommended for large and small bovine tanneries, with chromium or vegetal tanning, with complete processing or for tanneries with unhairing and tanning only. Leather industries which do only the finishing (category D) need treatment systems of very high unit cost to meet water quality requirements for discharge; water reuse implementation is expensive too. The majority of these industries is located in urban regions and the best option for them would be to apply pretreatment and discharge to municipal sewers.

Conclusions

The simultaneous implementation of water saving methods (direct reuse with little treatment, water recycling after appropriate treatment) and of methods for recovery of chemicals substances and sub-products makes possible an economically feasible zero discharge in the leather industry. The proposed water management alternative (Option 3) allows the reduction of fresh water use by 90% and the recovery of more than 95% of chromium and sulfide, 90% of grease, as well as 65% of protein using in-house wastewater treatment techniques. The production of multiquality recycled water for various reuse purposes reduced the loading on the biological and advanced treatment by half compared with the conventional systems. The reuse and recovery options in the leather industry have lower unit costs than those of the conventional treatment options that meet environmental protection criteria. The option where a maximum number of recovering and recycling actions were considered has the lowest unit cost. The economical benefits of recovered substances, some of them directly reused in leather manufacturing, contribute substantially to a faster payback of the facility investment. The proposed water management alternative is cost-effective for large and small tanneries and provides resource conservation and environment benefits. Water recycling is not an economical option for leather industrial units dedicated to finishing processes because of the high water quality requirements for processing water.

References

- Carre, M., Vulliermet, A. and Vulliermet, B. (1983). *Environment and Tannery*. Technique du Cuir, Lyon, France.
- Covington, A. (1989). Ecological pressures force change: alternative techniques. *World Leather*, 1(8), 10-14.
- Churbanova, I., Kudriashova, G., Mijajlova-Nacheva, P., Fedorovska, T. and Labarenco, A. (1984). Method for strong sulphide un-hairing effluent treatment and facilities for its realization. Patent C 02 F 1/20, SU 1579902 A1.
- ETPI, Environmental Technology Program for Industry. (1998). *The Leather Sector, Report*, ETPI, UK.
- Lollard, R.M. (1985). *Issues and opportunities in tannery chromium management*, LIA, Boston, USA.
- Mijajlova-Nacheva, P., López, S., Ramírez, E. and Cardoso, L. (2003). Tecnología para la remoción y recuperación del Cr³⁺ en efluentes de curtido de pieles. *Rev. Ing. Hidráulica en México*, XVIII (1), 21-37.
- Sengül, F. and Gürel, O. (1993). Pollution profile of leather industries; waste characterization and pretreatment of pollutants. *Wat. Sci. Tech.*, 28(2), 87-96.
- Slabbery, N.P. (1980). Recycling in the tanning industry. *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 64, 89-93.
- Thorstensen, T.C. (1997). *Fundamentals of pollution control for the leather industry*. Shoe Trades Co., USA.
- UNIDO (1991). *Leather Industry, Case Study No.3, Conference on Ecologically Sustainable Industrial Development*, ID/WG.516/10, Denmark.
- U.S. EPA (1977). *Leather tannery waste management through process change, reuse and pretreatment*. EPA-600/2-77-034, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, USA.
- U.S. EPA (1980). *Treatability Manual, Volume II*, EPA-600/8-80-042a, Washington, USA.

